



XIV КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

9-12 АПРЕЛЯ 2024
МОСКВА

УДК 546
ББК 24.1



Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук



www.igic.ras.ru

kurnakov-conf.ru



[chemrussia](#)

XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2024. – 358 с.

978-5-6052004-0-6

Настоящие материалы Конференции созданы на основании информации, предоставленной участниками и одобренные организационным комитетом. Материалы тезисов публикуются в авторской версии. Организаторы не несут ответственности за неточности и упущения в названиях и адресах, представленных в данном сборнике. **XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии** посвящена новым работам в области общей и неорганической химии:

- синтезу, изучению и методам применения новых неорганических веществ и материалов;
- химическому строению и реакционной способности координационных соединений;
- теоретическим основам химической технологии и разработки эффективных химико-технологических процессов;
- методам и средствам химического анализа и исследования веществ и материалов.

СПОНСОРЫ:



СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ



reatorg
ПРОЕКТИРОВАНИЕ
ОСНАЩЕНИЕ•СЫРЬЕ

ТЕХНИЧЕСКИЙ СПОНСОР:



ООО «Месол»
www.mesol.ru

ISBN 978-5-6052004-0-6

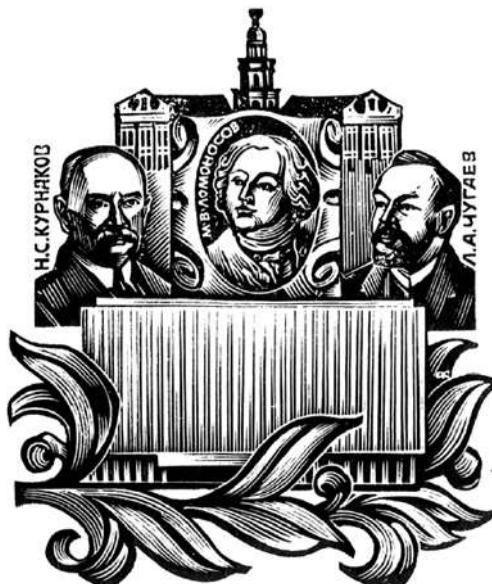


9 785605 200406 >

Издательство: ООО «МЕСОЛ», 107564, Россия, Москва,
ул. Красногорская, д. 38, стр.2, этаж 2 комн 16

@ Все права на издание принадлежат ООО «МЕСОЛ»

Министерство науки и высшего образования РФ
Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Научный совет РАН по неорганической химии
Бюро профессоров Отделения химии и наук о материалах РАН
Научно-образовательный центр по общей и неорганической химии
Совет молодых учёных ИОНХ РАН



ИОНХ РАН

**XIV КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

9-12 апреля 2024 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	5
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	5
ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ.....	77
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	97
 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	141
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	141
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	147
ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ.....	233
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	261
 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ	304
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	304
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	312
ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ.....	329
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	333
 АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	352

**НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Стабильность ионогелей на основе диоксида кремния при контакте с водой

Бадулина А.О.^{1,2}, Котцов С.Ю.^{1,2}

¹ Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
badulinaalexandra@yandex.ru

Ионогели – композитные материалы, состоящие из ионной жидкости (ИЖ), иммобилизованной в твердой матрице – являются перспективными материалами для использования в экстракции, в составе электрохимических устройств и т.д. Их практическое применение обычно связано с наличием в окружающей среде воды (в виде непосредственно водной фазы или влаги в воздухе), но вопрос возможности вымывания дорогой и часто токсичной ИЖ из ионогелей ранее не был изучен.

Целью работы стала разработка методов анализа стабильности ионогелей при контакте с водной средой и принципов дизайна ионогелей на основе диоксида кремния для минимизации вымывания ИЖ из их матрицы. Степень вымывания ИЖ из ионогеля была определена путем непрерывного измерения электропроводности водной фазы, в которой выдерживали ионогели. Данная методика анализа была валидирована количественной ЯМР-спектроскопией. Методика синтеза ионогелей, дающая наименьшую степень вымывания ИЖ в водную fazу, была определена экспериментально путем анализа ионогелей, полученных пропиткой порошка и монолита аэрогелей SiO₂, а также золь-гель синтезом ионогеля в присутствии ИЖ. Варьирование степени гидрофобности ионогелей проводили путем использования золя SiO₂, полученного согидролизом гидрофильтного тетраметоксисилана (TMOS) и гидрофобного метилтриметоксисилана (MTMS) в различных соотношениях. Также были взяты стандартные ионные жидкости на основе 1-бутил-3-метил-имидацолия [BMIM] с гидрофильным ([DCA]) и гидрофобным ([TFSI]) анионами и ИЖ на основе [TFSI] аниона и катионами 1-этил-3-метилимидацолия ([EMIM]) и 1-октил-3-метилимидацолия ([OMIM]).

Было установлено, что наименьшую степень вымывания ИЖ из ионогеля демонстрирует образец, полученный золь-гель синтезом в присутствии ИЖ. Среди образцов, полученных таким методом, наименьшую степень вымывания ИЖ из матрицы (47,5 % – 72,8 %) показали образцы на основе ИЖ с [TFSI]-анионом, среди которых максимальное удержание ИЖ (52,5 %) в матрице показал образец с матрицей, содержащей 50 % MTMS. Было установлено, что образцы с данным составом матрицы показывают еще меньшую степень вымывания ИЖ в водную fazу (14 %) при использовании [OMIM] [TFSI].

Таким образом, впервые была разработана методика количественного определения степени вымывания ИЖ из ионогелей путем непрерывной кондуктометрии водной фазы, в которой выдерживали ионогели. Для уменьшения вымывания ИЖ из ионогеля в водную среду необходима оптимизация состава образцов, путем использования ИЖ с гидрофобным анионом. Также, при использовании ИЖ, катион которой содержит длинную углеводородную цепочку, присоединенную к имидазолиевому кольцу, возможно значительно снизить потери ИЖ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00028

Структура и оптические свойства оксохлоридных свинцово-боратных стёкол

Бакаева А.В.¹, Бутенков Д.А.¹, Рунина К.И.¹, Усламина М.А.², Петрова О.Б.¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Кафедра химии и технологии кристаллов, Россия, Москва

²ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», Институт научно-технических и новых материалов, Россия, Саранск
bakaevanna@mail.ru

Боратные стёкла, содержащие соединения свинца, обладают комплексом уникальных свойств, таких как прочность, малое тепловое расширение, высокий показатель преломления и значительная прозрачность в широком диапазоне спектра. Оксогалогенидные стёкла очень перспективны для применений в качестве материалов-матриц для современных лазерных систем, в том числе волоконных [1].

В данной работе были синтезированы стёкла с общей формулой $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, где x варьировался от 0 до 40 мол.% с шагом 10 мол.%. В качестве исходных компонентов использовались реагенты PbCl_2 , PbO , B_2O_3 (чистотой не хуже 99,9 мас.%). Стёкла синтезировали при 900 °C в закрытых корундовых тиглях, затем расплав отливали в стальные формы. С помощью рентгенофазового анализа была подтверждена аморфность стёкол. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано, что реальный состав стёкол отличался от номинального состава минимально (менее 1 ат.%). Спектры поглощения фиксировали с помощью спектрофотометра JASCO V-770 и ИК-Фурье-спектрометра Bruker Tensor 27. Введение PbCl_2 приводит к расширению окна прозрачности в ИК-области до 4710 нм (при 40 мол.% PbCl_2). Показатель преломления образцов стёкол измеряли на рефрактометре Metricon 2010 в видимой и ИК-области. Дисперсия показателя преломления имеет нормальный вид, в среднем показатель преломления > 2.

Структуру стёкол исследовали с помощью спектров комбинационного рассеяния (КРС) и ИК-Фурье-спектров. Было установлено, что при введении PbCl_2 в состав стёкол происходит разрушение группировок PbO_4 и вхождение PbCl_2 в сетку стекла через мостиковые связи $\text{Pb}-\text{O}-\text{B}$. Вместе с тем, группировки, содержащие BO_3 единицы, постепенно замещаются на группировки BO_4 . В целом происходит деполимеризация и ослабление стеклянной сетки с образованием изолированных ион-содержащих структурных единиц. Изменения структуры сетки стекла приводят к значительным изменениям физико-химических свойств: значений характеристический температур, показателя преломления, ширины оптической запрещенной зоны, плотности и молярного объема, микротвердости.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГУ/2023)

[1] Butenkov D. et al. New Glasses in the $\text{PbCl}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ System: Structure and Optical Properties // Ceramics. – 2023. – V. 6. – №. 3. – P. 1348.

Стёкла в системе PbCl₂-TeO₂: структура и физико-химические свойства

**Бутенков Д.А.¹, Василенкова А.М.¹, Рунина К.И.¹, Пыненков А.А.², Усламина М.А.²,
Гришечкин М.Б.¹, Петрова О.Б.¹, Симоненко Н.П.³**

¹ФГБОУ ВО Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

²Институт научно-исследований технологий и новых материалов, МГУ им. Н.П. Огарева, Россия, Саранск

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

dabutenkov@gmail.com

Стёкла на основе оксида теллура (IV) с различными модификаторами активно исследуются в качестве перспективных материалов для фотоники. К их преимуществам относятся небольшие энергии фононов, широкое окно пропускания, химическая и термическая стабильность [1]. Целью представленного исследования было изучение влияния хлорида свинца на структуру и физико-химические свойства стёкол системы xPbCl₂-(100-x)TeO₂, где $10 \leq x \leq 50$ мол. %. Синтез стёкол проводили при температуре 800 °C в течении 30 минут. Масса навесок составляла 20 г. В качестве исходных реагентов использовали PbCl₂ (99,999 мас. %, ООО «Ланхит») и TeO₂ (99,999 мас. %, ООО «АРМОЛЕД»). Структуру стёкол исследовали методами колебательной спектроскопии. На спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) наблюдается систематическое уменьшение высокочастотных пиков, относящихся к колебаниям группировок кислородной подсетки TeO₂. При этом большую устойчивость проявляют группировки типа пирамид TeO₃ и TeO₃₊₁, содержащие немостиковые атомы кислорода (полосы около 458 и 744 см⁻¹). Полосы, относящиеся к группировкам с мостиковым атомом кислорода типа бипирамид TeO₄, практически полностью исчезают (полоса 663 см⁻¹). В низкочастотной области спектра интенсивности полос, относящихся к связям Pb-Cl увеличиваются (91, 120 и 150 см⁻¹) [2]. Введение в состав стёкол PbCl₂ приводит к уменьшению связности сетки и её ионизации. Результаты КРС подтверждаются результатами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Изменения структуры сетки стёкол при введении PbCl₂ отражается на физико-химических свойствах. Происходит уменьшение температуры стеклования (с 317 до 215°C) и микротвёрдости (с 420 до 168 кг/мм²). В то же время возрастают ширина оптической запрещённой зоны (с 3,47 до 3,57 эВ), пропускание в ИК-области (с 6,7 до 7,6 мкм), плотность (с 5,403 до 5,563 г/см³) и показатель преломления (с 2,107 до 2,141, λ=663 нм).

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГУ/2023)

[1] Machacek J. et al. Calculation and analysis of vibrational spectra of PbCl₂-Sb₂O₃-TeO₂ glass from first principles //Journal of non-crystalline solids. – 2011. – V. 357. – №. 14. – P. 2562-2570.

[2] Xu S. et al. Effects of chloride introduction on up-conversion luminescence in Tm³⁺-doped tellurite glasses //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2004. – V. 60. – №. 13. – P. 3025-3028.

Синтез безводного CeF₄ для получения фторидных стекол

Ваймугин Л.А., Бреховских М.Н.

*Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН
leonvay@rambler.ru*

Фторидные стекла, легированные ионами Ce³⁺, с малыми временами высвечивания (порядка 10 нс) являются перспективными быстрыми сцинтилляторами и представляют большой интерес для экспериментов в области физики высоких энергий, в системах ядерного мониторинга. Фторидные стекла характеризуются высокой радиационной стойкостью и достаточной изоморфной емкостью к катионам РЗЭ. На люминесцентные характеристики Ce³⁺ отрицательно влияют кислородсодержащие примеси, попадающие в стекло из шихты.

Получен безводный CeF₄ для синтеза фторцирконатных стекол в системе ZrF₄(HfF₄)-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF, легированных ионами Ce³⁺, с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей. Тетрафторид церия выступает в качестве источника фтора и ионов-активаторов Ce³⁺.

Синтез безводного тетрафторида церия проводили по реакции между CeF₃ и XeF₂. Фторирование проводили при 330°C в четыре этапа, каждый по 1 ч. Полнота протекания фторирования подтверждена методами РФА, ¹⁹F ЯМР и ИК-спектроскопией. Образцы фторидных стекол получали высокотемпературным синтезом в атмосфере аргона при температуре 850-950°C. Для стекол характерна полоса поглощения, соответствующая переходу $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ для ионов Ce³⁺ (рис. 1), и полоса рентгенолюминесценции соответствующая 5d→4f переходу (рис. 2). При нагревании CeF₄ разлагается до CeF₃ с выделением фтора, что приводит к исчезновению полосы валентного колебания OH-группы в области 3500-3400 cm⁻¹ и полосы деформационного колебания воды в области 1700-1600 cm⁻¹.

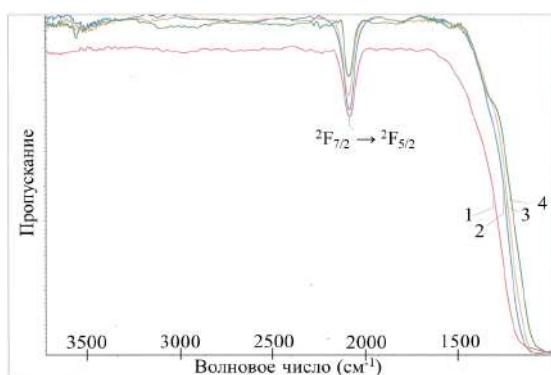


Рис. 1. Спектры пропускания стекол, активированных фторидами церия:

- 1) 58ZrF₄·20BaF₂·2LaF₃·3AlF₃·17NaF·3CeF₃;
- 2) 58ZrF₄·20BaF₂·2LaF₃·3AlF₃·17NaF·3CeF₃;
- 3) 29HfF₄·29ZrF₄·20BaF₂·2LaF₃·3AlF₃·17NaF·3CeF₃;
- 4) 58HfF₄·20BaF₂·2LaF₃·3AlF₃·17NaF·3CeF₃

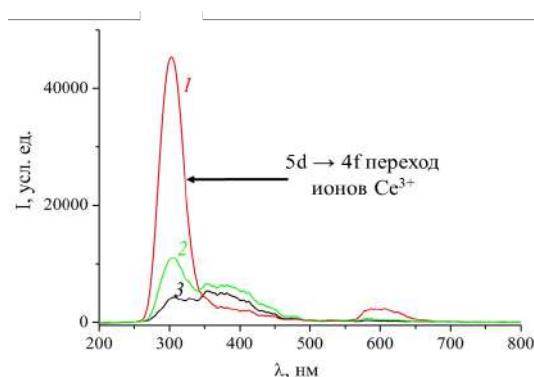


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции стекол, активированных 3 мол.% CeF₃:

- 1) 58HfF₄·20BaF₂·2LaF₃·3AlF₃·17NaF;
- 2) 29HfF₄·29ZrF₄·20BaF₂·2LaF₃·3AlF₃·17NaF;
- 3) 58ZrF₄·20BaF₂·2LaF₃·3AlF₃·17NaF

Таким образом, CeF₄ сочетает функции фтороокислителя и активатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00586

Гидротермальный синтез, особенности структуры и практическая значимость кристаллических ортофосфатов церия(IV)

Васильева Д.Н.^{1,2}, Козлова Т.О.¹

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

dnavasileva_1@edu.hse.ru

На данный момент из литературных данных известно лишь о 14 достоверно охарактеризованных кристаллических ортофосфатах четырехвалентного церия (ОФЦ). Эти соединения, за исключением $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, характеризуются трехмерным структурным каркасом, в каналы которого могут встраиваться молекулы воды или катионы. Особенности кристаллической структуры ОФЦ позволяют рассматривать их в качестве ионообменных материалов и сорбентов, в т.ч. радионуклидов, а наличие высоких показателей биосовместимости и фотопротекторного эффекта обуславливает их потенциальное применение в качестве УФ-фильтров.

Целью данной работы стала разработка способа получения новых кристаллических ортофосфатов церия(IV) в условиях гидротермальной обработки церийфосфатных гелей в различных растворах электролитов, а также изучение практического потенциала данного класса соединений.

Установлено, что в зависимости от размера катиона металла, входящего в состав прекурсора, продукты гидротермального синтеза кристаллизуются минимум в трех различных структурных типах. Данный подход позволил селективно получить и охарактеризовать новые соединения $\text{Na}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$. Предложен способ иммобилизации катионов радиоактивных элементов в структуру ортофосфатов церия(IV) с помощью гидротермальной обработки аморфных церийфосфатных гелей в среде водных растворов цезия или стронция. В то же время обнаружено, что при вымачивании порошков кристаллических ОФЦ в радиоактивных растворах им свойственна слабая способность к сорбции радионуклидов, а также гидролиз в щелочной среде. Впервые проведен сравнительный анализ УФ-защитных свойств ортофосфатов церия (III и IV) и композитов $\text{CePO}_4/\text{CeO}_2$. Показано, что $\text{Ce}^{IV}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ более предпочтителен для использования в солнцезащитных средствах в связи с его незначительным показателем фотокаталитической активности и высоким значением SPF (2.9), близким к нанокристаллическому CeO_2 . Обнаружено, что новые соединения состава $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$ обладают фотопротекторными свойствами, сравнимыми с CeO_2 , а соединение $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ наряду с ярко выраженным фотопротекторным эффектом и отсутствием токсичности по отношению к мезенхимальным стволовым клеткам человека, проявляет цитотоксичность по отношению к раковым клеткам меланомы мыши линии B16/F10.

Синтез и исследование систем адресной доставки лекарственных средств на основе биметаллических наночастиц AuFe

Воронова А.А.^{1,2}, Васильков А.Ю.¹, Либерман Е.Ю.², Наумкин А.В.¹

¹ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН», Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

voronova.anastasiia.a@mail.ru

Химиотерапия, один из основных способов лечения онкологических заболеваний, имеет ряд ограничений, связанных с неспецифичностью лекарственных препаратов. Конъюгация биметаллических наночастиц (BMNPs) с метотрексатом представляет собой новый подход к улучшению существующих методов лечения. Наночастицы AuFe и его конъюгаты с метотрексатом получены экологически безопасным методом металло-парового синтеза с использованием ацетона и толуола в качестве дисперсионной среды (рис. 1) [1].

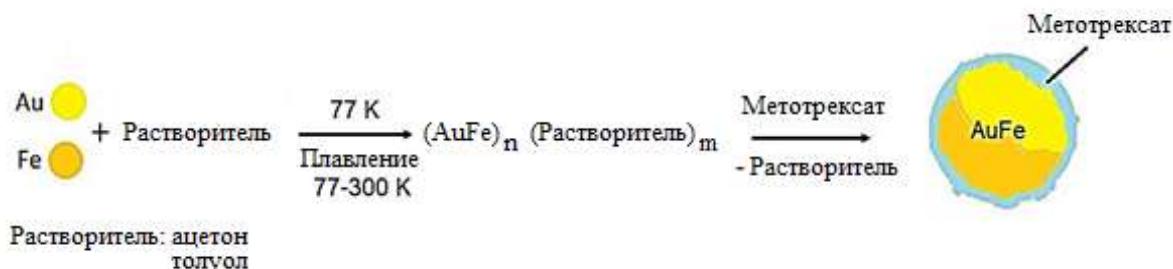


Рис. 1. Схема синтеза биметаллических наночастиц, модифицированных метотрексатом.

В полученных наночастицах металлов методом РФЭС, было зарегистрировано значительное количество углеродного материала, что может указывать на хемосорбцию фрагментов растворителя на поверхности AuFe. Взаимодействие метотрексата с биметаллом сопровождается трехкратным увеличением относительной доли состояния Au^+ , а также увеличением энергии связи дублета, соответствующего Au^{3+} . Методом МУРР установлено, что в биметаллических образцах регистрируется бимодальное распределение частиц по размерам.

Конъюгаты BMNPs показали более высокую эффективность в борьбе с опухолевыми клетками по сравнению с чистым метотрексатом, что подтверждается значительным снижением размера опухолевого сфера. Лучшая эффективность данных систем была показана против клеток аденокарциномы легкого A549 и HeLa шейки матки. Обработка нормальных лейкоцитов *ex vivo* конъюгатами BMNPs с метотрексатом свидетельствует об иммуностимулирующем потенциале.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-18006).

[1] Batsalova, T.; Vasil'kov, A.; Moten, D.; Voronova, A.; Teneva, I.; Naumkin, A.; Dzhambazov, B. Bimetallic Gold–Iron Oxide Nanoparticles as Carriers of Methotrexate: Perspective Tools for Biomedical Applications. *Appl. Sci.* **2023**, *13*, 12894. <https://doi.org/10.3390/app132312894>

Термодинамические свойства титаната европия

Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Хорошилов А.В.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

Москва, Россия

gagarin@igic.ras.ru

В качестве термобарьерных покрытий широко применяется стабилизированный иттрием диоксид циркония ZrO₂(YSZ), существование фазового превращения в котором не позволяет использовать его при температурах выше 1200°C [1] – главного пути повышения эффективности и экологичности энергетических установок. Поэтому важным является разработка новых высокотемпературных термо-(TBC) и коррозионнозащитных (EBC) покрытий для авиадвигателей и газовых турбин [2,3]. Перспективными веществами для создания новых высокотемпературных материалов являются титанаты лантаноидов со структурой пирохлора.

Цель настоящего исследования – изучить температурную зависимость теплоемкости титаната европия со структурой пирохлора и рассчитать термодинамические функции.

Синтезированный образец по данным РФА являлся однофазным. Морфологию образца и его элементный состав определяли с помощью электронного микроскопа.

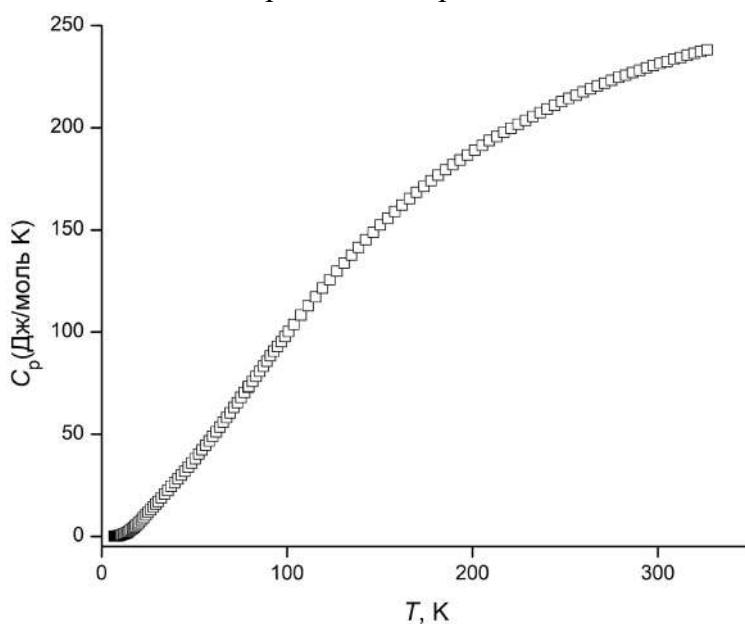


Рис. 1. Теплоемкость титаната европия в области низких температур.

Измерения теплоемкости проводили методами релаксационной (7-30 К), адиабатической (7-326 К) (рис. 1) и дифференциальной сканирующей калориметрии в области (317-1817 К).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН на выполнение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

- [1] C.L. Wan, et al. //J. Am. Ceram Soc. 2011. V. 94 P. 592.
- [2] R. Vassen, et al. //J. Am. Ceram. Soc., 2000. V. 83 P. 2023.
- [3] D. Poerschke, et al. //Ann. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47 P. 297.

Композиты на основе термопластичных полимеров, наполненных фосфатами кальция, для регенерации костной ткани

Голубчиков Д.О.^{1,2}, Евдокимов П.В³, Путляев В.И.³

¹Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

³Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
golubchikovdo@my.msu.ru

Одной из актуальных проблем современной регенеративной медицины является создание материалов для костной пластики, которые после введения в костный дефект будут индуцировать рост тканей и с течением времени замещаться на нативную кость. В дополнение к биологическим свойствам, материал должен обладать механосовместимостью с окружающими тканями, чем обусловлен возрастающий интерес к композитным материалам на основе матрицы из биополимера, наполненной фосфатами кальция с различным соотношением кальций/фосфор. Важным критерием выбора полимера является pH при растворении, поскольку широко исследуемый полилактид закисляет среду, что приводит к ацидоzu.

В связи с этим, в рамках данной работы был использован поликапролактон, который не приводит к сильному падению pH (до 7.3-7.4). В качестве фосфатного наполнителя был использован аморфный фосфат кальция, который является естественным прекурсором гидроксиапатита в организме человека [1]. Для формирования пористой архитектуры скаффолдов, которая обеспечивает остеокондуктивность материала, были использованы методы трехмерной печати [2]. В дополнение к исследованиям свойств итоговых композитов, в рамках текущей работы была оптимизирована методика синтеза аморфного фосфата кальция, а также произведено исследование зависимости эффективности ингибирования кристаллизации АФК в гидроксиапатите от константы устойчивости комплекса CaX, где X – анионный ингибитор. Было определено, что полученные композиты имеют более гидрофильную поверхность в сравнении с ненаполненной полимерной матрицей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда
(грант № 22-19-00219).*

[1] Zuev, D.M., Golubchikov, D.O., Evdokimov, P.V. et al. Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate Powders for Production of Bioceramics and Composites by 3D Printing. Russ. J. Inorg. Chem., 2022, 67, 940–951

[2] Golubchikov, D.; Evdokimov, P.; Zuev, D.; Filippov, Y.; Shatalova, T.; Putlayev, V. Three-Dimensional-Printed Molds from Water-Soluble Sulfate Ceramics for Biocomposite Formation through Low-Pressure Injection Molding. Materials 2023, 16, 3077.

Газочувствительные свойства тонких двухслойных плёнок ZnO/Co₃O₄, полученных методом AACVD

Горбань Ю.М.^{1,2}, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹

¹ Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

julia_gorban@bk.ru

Индивидуальный оксид цинка является широко используемым материалом для полупроводниковых газовых сенсоров. С целью улучшения его газочувствительных свойств применяют различные подходы, в частности создание нанокомпозитов с образованием гетеропереходов [1]. Одним из наиболее удобных методов получения нанокомпозитов является аэрозольное химическое осаждение из газовой фазы (AACVD).

В настоящей работе нанокомпозиты ZnO-Co₃O₄, а также плёнки индивидуальных оксидов ZnO и Co₃O₄ были получены методом двухстадийного AACVD [2].

По данным EDX содержание оксида кобальта в пленках повышалось с увеличением времени напыления. Фазовый состав был определён методом Раман-спектроскопии; морфология - методами СЭМ и АСМ.

Полученная пленка индивидуального ZnO показала высокий отклик на 0.3-100 ppm NO₂ при 175°C, а индивидуальный оксид кобальта и нанокомпозит с наименьшим содержанием Co₃O₄ (ZCo10) отклик на 4-100 ppm ацетона и этанола при 175-200°C. Показано, что пленки ZnO и ZCo10 демонстрируют минимальное падение отклика при повышенной влажности и могут быть использованы для неинвазивной диагностики заболеваний.

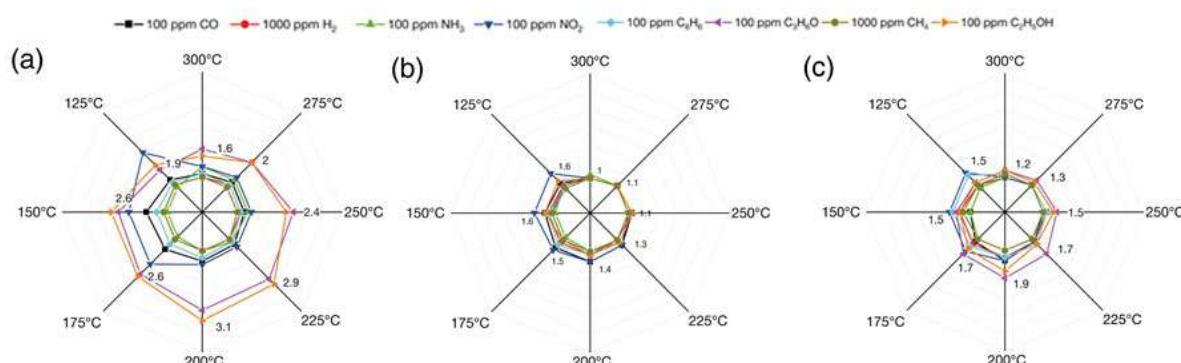


Рис. 1. Диаграммы селективности пленок ZnO/Co₃O₄ с откликом на различные газы при 125–300°C при различной концентрации Co₃O₄: 4.7% (а); 7.2% (б) и 12.4% (с)

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

[1] M. A. Franco, P. P. Conti [et al.]. A review on chemiresistive ZnO gas sensors.– Sensors and Actuators Reports, vol. 4, no. April, p. 100100, 2022.

[2] A. S. Mokrushin, Y. M. Gorban [et al.]. Gas sensing properties of AACVD-derived ZnO/Co₃O₄ bilayer thin film nanocomposites.– Ceram. Int., vol. 50, no. 6, pp. 8777–8789, 2024.

Золь-гель синтез электрохромных материалов на основе допированного вольфрамом V_2O_5

**Горобцов Ф.Ю.¹, Рахимова З.И.¹, Фисенко Н.А.¹, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹**

Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия
phigoros@gmail.com

Электрохромные материалы, способные менять прозрачность в видимом, УФ- и ИК-диапазонах электромагнитного излучения, являются крайне перспективными для использования в различных «умных» устройствах. Примером таких устройств могут служить «умные» окна, которые за счет регулируемого поглощения в ближней ИК-области света позволяют регулировать обмен теплом между зданием и окружающей средой. Наиболее востребованными материалами для таких устройств являются оксиды переходных металлов, среди которых выделяется V_2O_5 , способный окрашиваться как на катоде, так и на аноде. WO_3 также является перспективным электрохромным материалом, обладающим высокой эффективностью окрашивания. Допирование V_2O_5 вольфрамом может привести к улучшению функциональных свойств материала, а использование золь-гель технологии с гидротермальной обработкой геля – к формированию анизотропныхnanoструктур [1,2]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса золь-гель синтеза оксида V_2O_5 , допированного W, и электрохромных свойств пленок на его основе.

В первую очередь были изучены процессы получения алкоксоацетилацетонатных комплексов металлов, затем – их гидролиза и поликонденсации. Сформированные дисперсные системы далее подвергались гидротермальной обработке. Выделенные порошки оксида ванадия с различным содержанием вольфрама затем были изучены с помощью комплекса физико-химических методов анализа (РФА, РЭМ, ПЭМ, ИК), после чего были приготовлены функциональные чернила на их основе, с помощью которых выполнялось формирование пленок допированного оксида ванадия. После термообработки пленок были изучены электрохромные свойства синтезированных материалов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01249,
<https://rscf.ru/project/23-73-01249/>.*

[1] Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph.Yu., Simonenko N.P., Muradova A.G., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. “Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al_2O_3 Substrates under Hydrothermal Conditions”, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, V. 65, № 9, pp.1661-1667, DOI: 10.1134/S0036023620090193,

[2] Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. “Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V_2O_5 Film with Independent from Humidity Sensing Response to Benzene”, Materials, 2021, V. 66, № 9, pp. 1416-1424, DOI: 10.1134/S0036023621090138.

Теплоемкость и термическое расширение $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$)

Гуськов А.В., Гагарин П.Г.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.
a.gus@igic.ras.ru

Гафнатаы лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) структурного типа пирохлора - перспективные материалы для термобарьерных покрытий газотурбинных установок. Целью работы являлись измерения теплоемкости гафнатаов лантаноидов в интервале температур 298-1800 К и их термического расширения в области 298-1300 К .

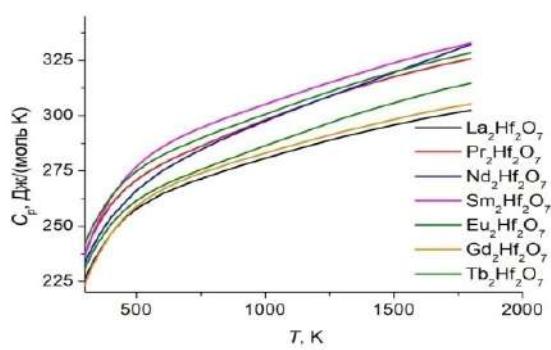


Рис.1. Температурные зависимости теплоемкости гафнатаов лантаноидов.

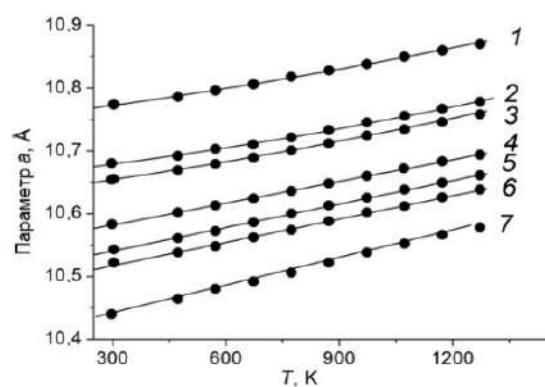


Рис.2 Температурные зависимости параметра a кубической решетки:
1 - $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$,
2 - $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, 3 - $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, 4 - $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$,
5 - $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, 6 - $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, 7 - $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

Гафнатаы лантаноидов получали обратным осаждением гидроксидов лантаноидов и гафния с последующими обезвоживанием и окончательным отжигом при 1550-1600°C (4 ч) для полного взаимодействия исходных компонентов и хорошей закристаллизованности образца. Полученные образцы идентифицировали методами РФА, РЭМ, ЭДА и химического анализа и установили их однофазность и отсутствие примесей. Показано, что образцы не являются наноразмерными и не требуют внесения поправок на размерный фактор. Теплоемкость гафнатаов лантаноидов в интервале 310-1800 К измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные данные сглаживали с учетом ранее полученных нами результатов измерения теплоемкости методом адиабатической калориметрии. Взаимное расположение температурных зависимостей теплоемкостей (рис.1) свидетельствует о значительных вкладах аномалии Шоттки, которые имеют индивидуальный характер, определяемый электронным строением лантаноида.

Термическое расширение изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале 298-1300 К, полученные зависимости близки к линейным (рис.2), что означает слабую температурную зависимость КТР.

Полученные данные могут быть использованы для термодинамических расчетов фазовых равновесий с участием гафнатаов лантаноидов, определения их химической стойкости и разработки технологии синтеза и нанесения защитных покрытий.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда,
грант № 18-13-00025П с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.*

Получение керамических матриц из адсорбентов на основе (Ca, Mg)-Zr фосфатов

Ликая А.С., Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В.

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларусь
Andreiivanets@yandex.ru*

Керамические материалы структурного типа NZP ($\text{Me}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{Me}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$) являются известной матрицей для иммобилизации радионуклидов. NZP матрицы могут включать до 20-60 % радиоактивных отходов, характеризуются высокостабильной трехмерной структурой, близким к нулю коэффициентом термического расширения, устойчивостью к выщелачиванию и радиационному воздействию. Актуальным является разработка адсорбентов, которые путем термической обработки могут быть переведены в устойчивые керамические матрицы. Ранее нами были разработаны адсорбенты на основе (Ca, Mg)-Zr фосфатов для извлечения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co из водных сред. Цель работы – выявить закономерности формирования NZP матриц и определить оптимальные условия получения керамических материалов из разработанных адсорбентов.

Адсорбенты Zr-1-1 – Zr-1-4 получали гетерогенным взаимодействием фосфатированного доломита и водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ при молярном соотношении $\text{Zr}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ от 0,10 до 0,62. Перевод адсорбентов в керамические матрицы осуществляли холодным прессованием ($P = 65,0\text{-}95,3 \text{ MPa}$) с последующим спеканием при $900\text{-}1100^\circ\text{C}$.

На кривых ДТА-ТГ образцов наблюдаются экзотермические пики с максимумами при $705\text{-}816^\circ\text{C}$, относящиеся к кристаллизации $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ и $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Согласно данным РФА, формирование указанных фаз для образцов Zr-1-1 – Zr-1-3 начинается при $\approx 700^\circ\text{C}$, Zr-1-4 – при $\approx 800^\circ\text{C}$. В диапазоне температур $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ интенсивность пиков NZP фаз увеличивается. В составе термообработанных адсорбентов также выявлены фазы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ и ZrO_2 . Интенсивность пиков фосфатов снижается с увеличением соотношения $\text{Zr}/(\text{Ca}+\text{Mg})$, оксида – растет. На SEM-снимках скола образца керамических матриц Zr-1-3, полученного при 900°C , наблюдаются спеченные пластинчатые частицы с многочисленными порами между ними. Для образца, полученного при 1000°C , выявлено формирование непористой структуры с четкими границами спеченных зерен, при 1100°C – образование монолита. Механическая прочность керамических матриц Zr-1-1 спрессованных при $65,0$, $75,8$, $82,3$ $95,3 \text{ MPa}$ и спеченных при 1000°C составляет $5,8$, $6,0$, $8,2$, $7,0 \text{ MPa}$ соответственно. Прочность образцов Zr-1-1 – Zr-1-4 ($P = 82,3 \text{ MPa}$), полученных при 900 , 1000 , 1100°C , находится в диапазоне $2,0\text{-}18,7$, $8,2\text{-}34,2$, $17,2\text{-}339,9 \text{ MPa}$ и уменьшается в ряду Zr-1-3 > Zr-1-4 > Zr-1-2 > Zr-1-1. Выявленная зависимость прочности матриц от соотношения $\text{Zr}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ для адсорбента обусловлена снижением не относящихся к структурному типу NZP фаз в составе образца. Рост значений указанного параметра с повышением температуры спекания связан с постепенным формированием монолитной непористой структуры.

Таким образом, оптимальными условиями получения керамических матриц являются состав адсорбента, синтезированного при $\text{Zr}/(\text{Ca}+\text{Mg}) 0,35$, давление прессования $82,3 \text{ MPa}$ и температура спекания 1100°C . Полученные NZP матрицы характеризуются наибольшей прочностью, монолитной структурой и незначительным содержанием примесных фаз.

Кинетика реакции электроокисления тетрациклина на механоактивированном нанокомпозите $\text{PrFeO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$

Дмитриев Д.С., Чебаненко М.И.

Лаборатория материалов и процессов водородной энергетики

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

elchemorg@gmail.com

Данная работа была посвящена синтезу нанокомпозита $\text{PrFeO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ и исследованию кинетики электроокисления тетрациклина (ТС) на электродном материале из полученного нанокомпозита. Синтез электродного материала осуществляли в три этапа: получение PrFeO_3 (PFO) методом глицин-нитратного горения, получение C_3N_4 термической полимеризацией мочевины и механохимический синтез нанокомпозита $\text{PrFeO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ в планетарной мельнице с различным массовым содержанием PFO.

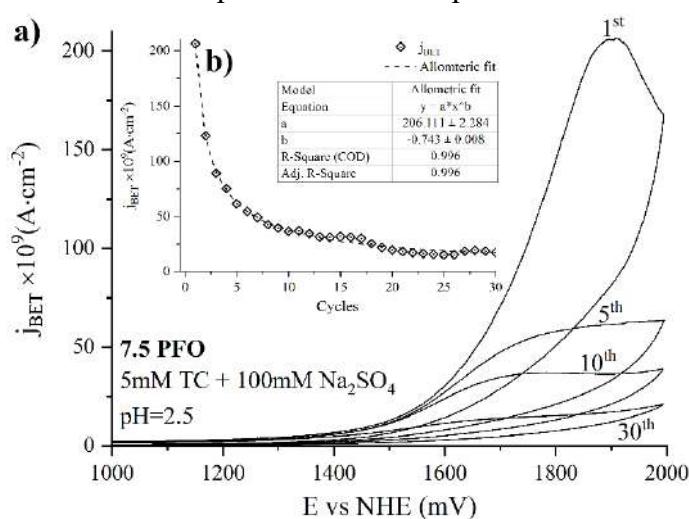


Рис. 1. Циклические поляризационные кривые при различном цикле(а) и график убывания аналитического сигнала (б) электроокисления тетрациклина.

Исследование кинетических параметров реакции электроокисления тетрациклина осуществляли методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. По результатам измерений был определен оптимальный состав $\text{PrFeO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$, установлена лимитирующая стадия процесса деградации тетрациклина на электроде и рассчитаны коэффициенты диффузии. Показано (рис.1), что в растворе с достаточно высокой концентрацией ТС значительное разложение антибиотика происходит через 2-3 часа, что соответствует 30 циклам циклической развертки потенциала при скорости 10 мВ/с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
РНФ-23-23-00328*

Кислородная нестехиометрия и формирование сенсорного отклика к CO в нанокристаллическом 2D и 3D SnO₂, полученном пероксидным методом

Добровольский А.А.^{1,2}, Платонов В.Б.¹, Михайлов А.А.², Румянцева М.Н.¹, Приходченко П.В.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

andraldobr@mail.ru

Полупроводниковые оксидные 2D материалы вызывают большой интерес с точки зрения применения в газовых сенсорах, хотя их получение представляет собой нетривиальную задачу, требующую развития новых подходов. Одним из современных направлений стал пероксидный метод синтеза оксидных материалов. Синтез SnO₂ при его использовании включает в себя этап растворения а-SnO₂*xH₂O в водном растворе H₂O₂ и NH₃. При этом образуется золь пероксостанната аммония (ПСА), являющийся уникальным прекурсором для получения SnO₂ с контролируемыми параметрами микроструктуры материала (размер кристаллитов, морфология). Использование гидрофильтных двумерных подложек в качестве «жертвенного темплата» позволяет получать 2D SnO₂.

В данной работе из золя ПСА в результате отжига в течение 24 ч при 300 и 500 °C получили образцы 3D и 2D (впервые с использованием в качестве подложки оксида графена) SnO₂. Различия в морфологии материалов подтвердили методом СЭМ. Для 3D SnO₂ с повышением температуры синтеза наблюдали рост величины ОКР (XRD) и уменьшение удельной площади поверхности, определённой методом БЭТ. Для 2D SnO₂ эти параметры не зависели от температуры синтеза. Методами КР-спектроскопии и ТПВ H₂ обнаружили дефицит кислорода в 3D SnO₂, синтезированном при 300 °C. При увеличении температуры синтеза недостаток кислорода уменьшался. В случае 2D SnO₂ содержание кислорода практически соответствовало стехиометрическому.

Синтезированный при 300 °C 2D SnO₂ практически не обладал сенсорным откликом по отношению к CO, что может быть связано с отсутствием дефицита кислорода и вакансий, необходимых для адсорбции кислорода из атмосферы, который участвует в окислении CO при температурах 100-300 °C. Максимум величины сенсорного отклика для 3D SnO₂ соответствовал температуре 240 °C. Для 3D SnO₂, синтезированного при 500 °C, сенсорный отклик в интервале 100-300 °C практически не обнаруживался, что может быть связано как с уменьшением дефицита кислорода, так и с падением удельной площади поверхности. Максимум величины отклика для всех образцов SnO₂, полученных при 500 °C, наблюдался при температуре 400 °C, при этом для 2D SnO₂ его величина была такой же, как и для 3D SnO₂, синтезированного пероксидным методом. Данные факты могут указывать на изменение основного процесса формирования сенсорного отклика к CO с окисления хемосорбированным кислородом на окисление по механизму Марса – ван Кревелена, в котором участвует кислород кристаллической структуры SnO₂. В этом случае, в отличие от детектирования CO при более низкой температуре, отсутствие хемосорбированного кислорода на поверхности 2D SnO₂ не оказывается на его сенсорных свойствах.

Синтез двумерных наноструктур NiO и их применение для аэрозольной печати полупроводниковых плёнок

***Дудорова Д.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹,
Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹***

¹*Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия*

²*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский
университет), Долгопрудный, Россия
dudorowa.darya@yandex.ru*

Оксид никеля привлекает большой интерес среди полупроводниковых материалов благодаря высокой электрохимической и каталитической активности, являясь перспективным компонентом устройств оптики, микроэлектроники и альтернативной энергетики [1, 2]. Функциональные свойства материалов на основе NiO в значительной степени определяются их микроструктурой, которую, в свою очередь, возможно контролировать на этапе синтеза. Комбинация различных методов жидкофазного синтеза, в частности, химического осаждения гидроксидов металлов и гидротермального синтеза, позволяет влиять на процесс зародышеобразования, форму и размер частиц, степень упорядоченности кристаллической структуры, а также формировать различные типы микроструктур, в том числе иерархически организованных, которые положительноказываются на рабочих характеристиках итоговых материалов. Таким образом, целью работы являлось изучение процесса синтеза NiO с помощью метода программируемого химического осаждения, выявления зависимости между условиями дополнительной гидротермальной обработки, особенностями кристаллической структуры и микроструктуры промежуточных и целевых продуктов, а также разработка подхода к получению иерархически организованных плёнок оксида никеля с применением аэрозольной печати. На первом этапе проводили автоматизированную подачу раствора NaOH к раствору $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до достижения $\text{pH} = 10$, после чего осуществляли гидротермальную обработку полученной дисперсной системы при температурах 100, 150 и 200°C в течение 1 и 5 ч. Полученные таким образом порошки были охарактеризованы с помощью синхронного термического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. На их основе получены функциональные чернила, изучена их седиментационная устойчивость и реологические свойства. С помощью аэрозольной печати сформированы оксидные плёнки на подложках различного типа, изучены особенности их морфологии, а также электрофизические характеристики.

[1] Dudorova D.A., Simonenko T. L., Simonenko N. P. et al. Hydrothermal Synthesis of Nickel Oxide and Its Application in the Additive Manufacturing of Planar Nanostructures // Molecules. 2023. Vol. 28. 2515.

[2] Simonenko T. L., Dudorova D.A., Simonenko N. P. et al. Synthesis of Two-Dimensional NiO Nanostructures by a Combination of Programmable Chemical Deposition and Hydrothermal Treatment // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. № 12 (68). P. 1865–1874

Кремнийсодержащие композиты и отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов на их основе

Евшик Е.Ю., Колмаков В.Г., Шиховцева А.В., Берестенко В.И., Левченко А.В.

*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия
liza@icp.ac.ru*

Кремний является одним из наиболее перспективных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Его теоретическая удельная ёмкость составляет 4200 мАч/г, в то время как ёмкость графита, используемого в большинстве ЛИА, всего 372 мАч/г. Но есть один большой минус: в ходе многократного внедрения-экстракции лития в кремниевые электроды происходит трёхкратное увеличение кремниевых частиц в размере и разрушение электрода. Для стабилизации циклирования кремнийсодержащих электродов предлагается использовать композиты с графитом. Один из способов получения таких композитов – помол в шаровой мельнице – простой, удобный и достаточно экономичный способ.

В данной работе было изучено влияние условий помола наночастиц кремнийсодержащего нанопорошка, полученного методом плазмохимического синтеза, и графита на структуру композита и его электрохимические свойства как компонента отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Было изучено два типа помола: BMD (ball milling dry) – так называемый сухой помол, и BMW (ball milling wet), где в помольный стакан добавлялся изопропанол. Было показано, что в случае BMW за счёт наличия изопропанола удается избежать чрезмерного нагрева и контакта с атмосферой при помоле.

В ходе работы было исследовано влияние времени помола на физико-химические свойства композитов и циклические характеристики электродов, полученных на основе исследуемых композитов. Помол проводился в течение 24, 48, 96 и 144 часов. На основе полученных композитов методом струйной печати и бункерно-ракельным способом были изготовлены отрицательные электроды. В качестве полимерного связующего использовалась карбоксиметилцеллюлоза (10 масс.%). Электрохимические свойства электродов были исследованы в двухэлектродных ячейках типа coin относительно металлического лития. Электролит – 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/этилметилкарбонат (Sigma Aldrich). Циклирование проводили в диапазоне 0.1-2.0 В со скоростью 0.1C при расчете на теоретическую ёмкость композита 480 мАч/г.

*Работа выполнена выполнена по теме Государственного задания,
№ государственной регистрации 124013000692-4.*

Спектрофотометрический метод определения родия во вторичном сырье, содержащем металлы платиновой группы

Зайцев Д.Д., Васекина Т.Ф., Борягина И.В., Волчкова Е.В., Пухова О.Е.

*АО «НПК «Суперметалл» имени Е. И. Рытвина, Москва, Россия
Российский Технологический Университет – МИРЭА, Москва, Россия
НИУ МИЭТ, г. Зеленоград, Россия
dimazajcev864@gmail.com*

Определение содержания драгоценных металлов (ДМ) в разнообразных продуктах производства выполняют классическими, инструментальными методами. Существующий ГОСТ 12556.1-82 определения родия весьма трудоемкий, длительный, с большим расходом реактивов и проб, что негативно сказывается на технологическом процессе, стоимости проведения анализа, и безвозвратных потерях родия.

В Испытательной лаборатории НПК «Суперметалл» разрабатывается методика спектрофотометрического определения массовой доли родия в диапазоне от 10,00 до 40,00 масс. % в материалах, содержащих Pt, Pd и Rh. Методика позволяет быстро и с необходимой точностью определять содержание родия в таких объектах. Испытания по этой методике можно проводить с навесками пробы 0,10 г, что позволяет сократить безвозвратные потери драгоценных металлов по сравнению с требованиями ГОСТ 12556.1-82. Так же по разрабатываемой методике возможно определение родия в объектах, содержащих до 20 масс.% палладия в то время как ГОСТ допускает анализ образцов с содержанием палладия не более 5 масс. %.

Метод основан на сравнении оптических плотностей окрашенного комплексного хлорида родия в солянокислом растворе в присутствии солянокислого гидроксилиамина. Раствор сравнения готовится из растворов родия, платины и палладия с учетом предварительно установленного другим методом содержания палладия в образце.

Спектрофотометрическое изучение комплексов платиновых металлов с гидроксилимином, как в индивидуальных растворах, так и при их совместном присутствии, позволило определить оптимальные условия определения содержания родия: концентрация родия в аликовете, длина волны и время установления равновесия при нагревании.

Набор данных для оценки показателей качества методики и ее метрологических характеристик выполняется на образцах, имитирующих состав реальных проб. Внедрение данной методики улучшит процесс аналитического контроля ДМ в НПК «Суперметалл».

Определение условий синтеза однофазных твёрдых растворов $K(Gd_{1-x}Y_x)_2F_7$ и ап-конверсионных люминофоров $KGd_2F_7:Yb:Er$

Захарова А.С.^{1,2,3}, Кузнецов С.В.², Поминова Д.В.², Воронов В.В.², Фёдоров П.П.², Иванов В.К.^{1,3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

AnyaZakharova2606@mail.ru

В последнее время возрастает число публикаций, посвящённых синтезу и исследованию неорганических фторидов, что объясняется их уникальными физико-химическими и спектрально-люминесцентными свойствами. Данные материалы находят применение в качестве ап-конверсионных люминофоров для люминесцентной нанотермометрии, биовизуализации и защиты от подделок. В отличие от матриц на основе SrF_2 , $NaYF_4$ и $NaGdF_4$, матрицы на основе системы $KF-GdF_3$ исследованы в значительно меньшей степени. Интерес к данной системе обусловлен тем, что молекулярная масса калия больше чем у натрия. Это приводит к более коротким фоновым спектрам матрицы и, соответственно, увеличивает квантовый выход люминесценции.

Целью работы являлась разработка методики синтеза ап-конверсионных люминофоров $KGd_2F_7:Yb:Er$ методом соосаждения из водных растворов, определение концентрационных пределов их существования при легировании иттрием, изучение физико-химических и спектрально-люминесцентных характеристик.

Методом соосаждения из водных растворов при добавлении водного раствора фторида калия с 30% избытком в водный раствор нитрата гадолиния был синтезирован твёрдый раствор $KY_{0,5}Gd_{1,5}F_7$. Промывку с целью удаления субпродуктов реакции проводили с использованием 95% раствора изопропилового спирта. Рентгенофазовый анализ подтвердил однофазность твёрдого раствора, закристаллизовавшегося в кубической сингонии ($Fm\text{-}3m$). Определены концентрационные пределы существования однофазных твердых растворов. Средний размер частиц составил 205 нм.

После выявление условий синтеза однофазных образцов по аналогичной методике были синтезированы ап-конверсионные люминофоры $KGd_2F_7:Yb:Er$, для которых были определены условия термообработки, проведены рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы, получены микрофотографии РЭМ и зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда
(грант №22-13-00167).*

Гидрофобизация магнитных сорбционных материалов на основе оксида железа Fe_3O_4 и слоистого двойного гидроксида Zn и Al для извлечения нефтепродуктов из водных сред

**Иванов Н.П., Расторгуев В.Л., Писарев С.М., Лембиков А.О., Мармаза П.А.,
Зернов Я.Г., Шичалин О.О., Папынов Е.К.**

Департамент ядерных технологий ИТМ ДВФУ
ivanov.np@dvfu.ru

Загрязнение нефтепродуктами водных экосистем в результате аварийных ситуаций на промышленных объектах нефтяной отрасли является глобальной экологической проблемой, требующей специфического материаловедческого решения. Сорбционные материалы для сбора и ликвидации нефтяных разливов, а также для эффективного разделения смесей нефтепродуктов и воды должны обладать высокой гидрофобностью, хорошей плавучестью, высокой сорбционной емкостью по отношению к компонентам нефти, магнитной восприимчивостью для возможности быстрой сепарации.

В рамках данной работы в качестве сорбционного материала для сбора нефтепродуктов предложен нанокомпозитный материал, состоящий из пенистого поролона, поверхность которого методом осаждения покрыта суспензией слоистого двойного гидроксида Zn-Al-СДГ в матрице которого содержится высокодисперсная магнитная фаза оксида железа Fe_3O_4 [1]. Для придания гидрофобности композитному материалу Zn-Al-СДГ был интеркалирован стеарат-ионами путем выдерживания композита в спиртовом растворе стеарата натрия.

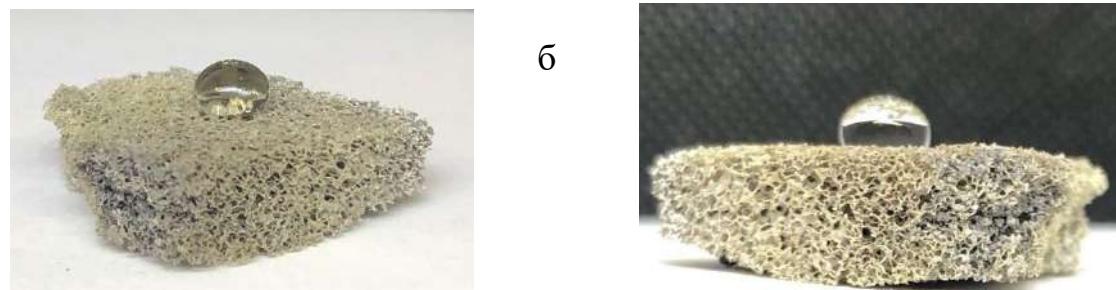


Рис. 1. Фотографии капель воды на поверхности синтезированных композитных магнитно-сорбционных материалов поролон- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn-Al-СДГ}$ -стеарат

Полученный в рамках работы материал обладает гидрофобными (рис. 1.) и магнитными свойствами, а также является перспективным для извлечения нефтепродуктов из водных сред.

Работа поддержана грантом ПАО НК «Роснефть» в рамках проекта «Химическая инженерия селективных магнитных сорбционных материалов для ликвидации нефтяных разливов и контроля экологического загрязнения окружающей среды»

[1] Ivanov N.P., Dran'kov A.N., Shichalin. O.O. [et. al.] / Composite magnetic sorbents based on magnetic Fe_3O_4 coated by Zn and Al layered double hydroxide for U(VI) removal from aqueous media // J Radioanal Nucl Chem. 2024. – DOI 10.1007/s10967-024-09362-4.

Керамические материалы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ и методы их получения

Каймонов М.Р.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия
M.R.Kaimonov@yandex.ru

Развитие отечественной отрасли функциональных материалов медицинского назначения является передовым направлением. Многие коммерческие биоматериалы, предназначенные для лечения дефектов костной ткани, основываются на широко известных кальцийфосфатных материалах, таких как гидроксиапатит и трикальцийфосфат, а также композитах на их основе. Тем не менее, вектор развития современных керамических биоматериалов направлен на достижение синергетического эффекта от их применения в конструкциях тканевой инженерии. На сегодняшний день ведутся работы в данном направлении, посвященные исследованию композитов состава биостекло (Bioglass 45S5) – фосфат кальция (ФК), обладающие уникальными биоактивным и механическими свойствами, что позволяет расширить границы применения полученных материалов. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, в которой разрабатываются и исследуются такие материалы, достаточно обширна и интересна, и в литературе уделено много внимания по ее изучению и исследованию разных материалов, в основу которых она входит. Однако, имеются лишь незначительные упоминания по получению и исследованию свойств композиционных керамических материалов в квазибинарных системах, входящих в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, что является одним из перспективных направлений в данной области.

В данной работе были исследованы свойства композиционных керамических материалов, полученных в системе $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ($n = 1, 2.87$).

В работе были подготовлены два вида порошковых смесей с различным мольным соотношением ФК/силикат натрия, и изучена эволюция фазового состава от температуры. В качестве ФК выступал синтезированный порошок трикальцийфосфата (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а в качестве силиката натрия выступал пентагидрат силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и аморфный гидратированный силикат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2.87\text{SiO}_2$. Эволюция фазового состава была исследована в интервале температур 500 – 1100°C, с шагом 100°C.

Керамические материалы после термической обработки в диапазоне температур 500–1100°C включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе.

Таким образом, исследование модельных квазибинарных систем $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ($n = 1, 2.87$), входящих в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, является перспективным направлением в медицинском материаловедении.

Влияние метода синтеза на морфологию и функциональные свойства обогащенных литием слоистых оксидов

Клименко М.М.¹, Медведева А.Е.¹, Курлыкин А.А.¹, Завалюев В.Ю.², Махонина Е.В.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

² Воронежский государственный университет, химический факультет, Воронеж, Россия
mashalpshn@gmail.com

Одной из главных задач современного материаловедения является создание материалов для энергоемких источников питания как для портативных электронных устройств, так и для электромобилей, стационарных источников хранения энергии. Самыми распространенными и многообещающими считаются литий-ионные аккумуляторы, благодаря высокому напряжению одного аккумуляторного элемента (до 4.8 В) и широкому интервалу температур эксплуатации. На данный момент уже достаточно хорошо отработана технология изготовления анодного материала, и основные возможности улучшения свойств литий-ионных аккумуляторов связаны с усовершенствованием материала катода. К самым энергоемким катодным материалам относят класс соединений на основе обогащенных литием слоистых оксидов (Li-rich оксидов). Обратимая разрядная емкость таких материалов, за счет сочетания особенностей кристаллической структуры и химического состава может достигать более 250 мАч/г.

В данной работе были получены обогащенные литием слоистые оксиды состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$. Исследовано влияние метода синтеза прекурсора слоистых оксидов на функциональные свойства катодного материала. Использовали метод соосаждения (гидроксидный и карбонатный прекурсоры) и сольватермальный метод (гидроксидный и оксалатный прекурсоры). В ходе синтеза в рамках выбранного метода изменяли параметры: варьировали осадитель и pH осаждения в процессе синтеза методом соосаждения и комбинации реакционная среда/осадитель при сольватермальном методе синтеза. Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: СЭМ, РФА, ИСП-ОЭС, электрохимические испытания. Исследованы взаимосвязи между условиями синтеза, морфологией полученного материала и электрохимическим поведением образцов. Среди полученных материалов лучшие электрохимические показатели продемонстрировал образец, синтезированный сольватермальным методом: разрядная емкость составила 233.2 мАч/г (0.1C) и 175.3 мАч/г (0.4C) с остаточной разрядной емкостью 94% (50 цикл) и 80.5% (65 цикл) соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили
с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН*

Наполненные никелем пористые материалы из волокон целлюлозы, аэросила и макромолекулярных циклических амининоцетатов

**Кобрин М.Р.^{1,2}, Фридман А.Я.¹, Цивадзе А.Ю.^{1,2}, Графов О.Ю.¹, Петухова Г.А.¹,
Хайрутдинова Д.Р.³, Копылова Н.А.², Явич А.А.¹, Титова В.Н.¹**

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
kobrin92@ya.ru

Показана возможность формирования каталитически активных центров из атомов никеля и бора на стенах пор материалов из волокон целлюлозы, аэросила и макромолекулярных циклических амининоцетатов. Исследования проводили на примере материалов с массовыми долями аэросила 24,3(I), 45,9 (II) и 67,1%(III) [1]. В материалы последовательно сорбировали аммиачные комплексы Ni^{2+} и далее боргидрид натрия до начала активного выделения водорода. Массовая доля продуктов взаимодействия после первой, второй и третьей сорбции для I – 1,72, 1,56 и 2,07%, для II – 2,04, 1,52 и 2,85% и для III – 1,33, 1,29 и 1,26%. Методом СЭМ продукты визуализированы как локальные агрегаты никеля и борида никеля на стенках лент из целлюлозных микрофибрill и на поверхности пластинок из макромолекулярных циклических амининоцетатов. По данным РФЭС их контакт с циклами β -глюкозы и циклами аминоацетатов и с кремнеоксидными группировками приводит к снижению интенсивности испускания переходов в углероде, азоте и кислороде и увеличению интенсивности в кремнии.

Предложен механизм синтеза данных материалов. Лигандные группы связывают Ni^{2+} из аммиакатов, фиксируя их у стенок пор. Боргидрид натрия восстанавливает Ni^{2+} с образованием комплексов, аналогичных комплексам нольвалентного никеля. Прочность связей в таких комплексах меньше, чем в случае Ni^{2+} . При повторной сорбции Ni^{2+} связывается с этими группами, частично вытесняя атом никеля из лигандной полости. После восстановления этих ионов формируются структуры типа кластеров, вероятно, с участием цикламов β -глюкозы, аминоацетатов и кремнеоксидными группировок.

Материалы перспективны как матричные электролиты. Причем их проводимость выше, чем в случае материалов без содержания никеля. Установлено, что при сорбции боргидрида натрия в материалы с участием молекул воды происходит их разложение с образованием водорода. Кatalитическая активность зависит от состава исходного материала и возрастает с увеличением массовой доли агрегатов. Материалы перспективны как сорбирующие катализаторы для водородпроизводящих устройств. Показана возможность их использования как электродов в полимерных аккумуляторах и металл-ионных источников тока.

[1] Кобрин М.Р., Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю. и др. Матричные электролиты на основе пористых слоев аморфного диоксида кремния с привитыми аминоацетатными производными пвх на целлюлозной ткани и акавакомплексов сульфата натрия Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 8(122).

Низкотемпературный синтез алюминатов щелочноземельных элементов

Козлова Л.О., Козерожец И.В.

Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН
kozlllova167@gmail.com

В настоящее время важное значение для промышленности имеет разработка методов синтеза нанопорошков оксидов с заданными морфологией и распределением по размерам частиц, что влияет на их химические и на физические свойства. Таким образом, проблема поиска недорогих, подходящих и последовательных методов получения высокодисперсных алюминатов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) с заданными свойствами является актуальной.

Целью данной работы является разработка низкотемпературного подхода к синтезу наноразмерных алюминатов на основе щелочноземельных элементов.

Алюминаты (SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , BaAl_2O_4) получены модифицированным методом Печини путем сжиганием концентрированного водно-углеродного раствора солей нитрата стронция, нитрата кальция, хлорида бария и нитрата алюминия (Рис.1).

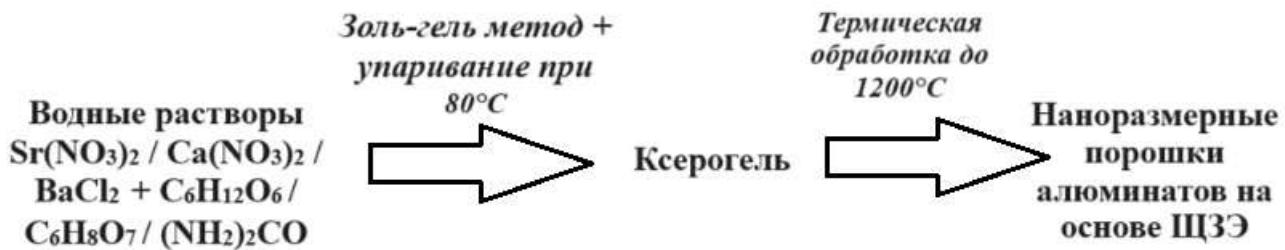


Рис.1. Получение алюминатов на основе ЩЗЭ

Данный подход к синтезу позволяет получать наноразмерные порошки алюминатов с заданными параметрами, такими как: форма и размер частиц, низкая насыпная плотность.

Катализаторы Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃ и Ni/CeO₂-ZrO₂/γ-Al₂O₃ кислородной конверсии метана

Косарева Е.О., Либерман Е.Ю.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».
Kosareva.lizaveta@yandex.ru

Синтез-газ – смесь водорода и монооксида углерода, используемый в промышленности для получения метанола, продуктов Фишера-Тропша, чистого водорода и в нефтехимическом производстве. Используемые никелевые катализаторы подвержены зауглероживанию, вследствие чего происходит снижение активности и дезактивация системы. Для подавления сажеобразования рекомендуется проводить допиривание катализаторов диоксидом церия, который благодаря высокой мобильности решеточного кислорода не только позволяет решить проблему зауглероживания поверхности, но и обеспечивает более высокую активность катализатора [1]. Образцы Ni/γ-Al₂O₃, Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃ и Ni/CeO₂-ZrO₂/γ-Al₂O₃ получены методом пропитки по влагоемкости. Гранулы γ-Al₂O₃ пропитывали растворами нитратов соответствующих металлов, затем образцы сушили при температуре 100 °C в течении 10 часов, после чего прокаливали при 500 °C в течение 2 часов. Пропитку повторяли до достижения необходимого количества компонентов: (Ni ~ 8%, Ce ~ 25%, Ce и Zr ~ 12,5 %). Готовые образцы восстанавливали в потоке 10% об. H₂/Ar при 500 °C в течение 2 часов.

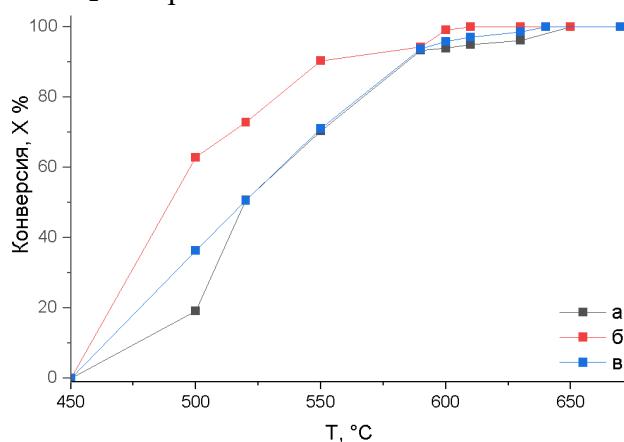


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от температуры, образцов: а) Ni/γ-Al₂O₃; б) Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃; в) Ni/Ce_(0,5)Zr_(0,5)O₂/γ-Al₂O₃

Наиболее высокую активность проявляет катализатор с содержанием CeO₂ ~ 25%, в данном случае 100% конверсия наблюдается при 600 °C, в то время как полная конверсия метана на образцах Ni/γ-Al₂O₃; Ni/CeO₂-ZrO₂/γ-Al₂O₃ достигается при температуре 670 °C, что указывает на целесообразность введения в состав катализатора кислородной конверсии метана диоксида церия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FSSM-2023-0004.

[1] Du X., Zhang D., Shi L., Gao R., Zhang J. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane // Journal of Physical chemistry C. – 2012. – V.116. – P. 10009-10016.

Электроформованные нановолокна из поликапролактона с наночастицами Cu, Ag с высокой бактерицидной активностью

Котякова К.Ю., Пермякова Е.С., Игнатов С.Г., Штанский Д.В.

Научно-исследовательский центр «Неорганические наноматериалы»,
НИТУ МИСИС, Москва, Россия
kristinkagudz@mail.ru

Разработка высокоэффективных перевязочных материалов для травм человека, по-прежнему остается сложной задачей. Одним из перспективных подходов к лечению повреждений мягких тканей является использование биодеградируемых биосовместимых полимеров. Среди различных способов изготовления перевязочных материалов, технология электроформования демонстрирует большие перспективы благодаря своей способности создавать однородную и непрерывная структуру с контролируемым размером пор, что приводит к высокой пористости и большому отношению поверхности к объему. Такая структура обеспечивает воздухопроницаемость, поглощение избыточных экссудатов и раневых выделений, а также лучшую адгезию и рост клеток. Среди этих материалов поликапролактон (ПКЛ) представляет собой полимерное вещество с высокой биосовместимостью и используется для многочисленных фармацевтических применений. Кроме того, нацеливание на антибактериальное поведение может быть достигнуто путем введения в состав формующего раствора бактерицидных агентов.

Данная работа направлена на разработку многофункциональных нановолокнистых материалов на основе ПКЛ, модифицированных различными бактерицидными наночастицами (Cu, Ag). В процессе исследований установлены оптимальные технологические параметры процесса электроформования, обеспечивающие оптимальный диаметр нановолокон. В формующий состав также были введены НЧ Cu и Ag. НЧ Cu были получены в процессе восстановления, используя $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в качестве соли-предшественника, а затем добавлены в формующий раствор ПКЛ. Также в маточный раствор полимера был добавлен нитрат серебра (AgNO_3), а в процессе электроформования добавлено воздействие УФ-излучения с длиной волны $\lambda = 185$ нм. Затем, образцы были подвергнуты промывке водой и сушке. Были проведены структурные (СЭМ, ПЭМ) и химические (ЭДС, ИК-спектроскопия, РФА, РФЭС) исследования полученных материалов. Установлены оптимальные концентрации формующего раствора ПКЛ, размер и состав НЧ. Определена оптимальная загрузка НЧ в составе композитных материалов для проявления антибактериальных свойств и сохранения биосовместимости. Детально изучена антибактериальная и противогрибковая активность всех разработанных материалов в отношении патогенных бактерий и грибков. Согласно полученным результатам, разработанные нановолокна обладает хорошими бактерицидными свойствами, а также, несмотря на модификацию, сохранили биосовместимость,

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда,
проект № 20-19-00120-П.*

Использование наноструктурированного диоксида титана в качестве функционального слоя в гибких солнечных элементах

Крупанова Д.А.^{1,2}, Текшина Е.В.¹, Козюхин С.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Курнакова, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопрудный, Россия
krupanova.d@gmail.com

В настоящее время разработка гибких солнечных элементов (СЭ) является актуальной задачей, поскольку использование полимерных подложек расширяет диапазон применения таких устройств, по сравнению с кремниевыми СЭ [1]. Однако, в процессе создания гибких СЭ имеются некоторые ограничения, такие как низкая термическая стойкость полимерных подложек, что препятствует получению кристаллического функционального полупроводникового слоя. Например, кристаллизация TiO₂ до фазы анатаз происходит при 450°C, что превышает предельные температуры плавления полимеров, используемых в гибких устройствах.

Решением этой проблемы может стать применение в качестве активного слоя на гибкой подложке мембран массивов нанотрубок анодного оксида титана (НТАОТ), закристаллизованных с помощью УФ-излучения.

В работе формирование массивов НТАОТ осуществлялось методом анодного окисления в электролите на основе этиленгликоля. Электрохимическое окисление проводилось в две стадии в потенциостатическом режиме. После промывки полученные образцы подвергали термической обработке на воздухе. Следующим шагом массивы НТАОТ переносили с фольги на полимерную гибкую подложку, используя золь-гель (10% раствор изопропоксида титана в изопропиловом спирте). Для кристаллизации аморфного слоя золь-геля образцы облучались УФ мощностью 100 Вт в течении часа. Далее полученные фотоаноды сенсибилизировали рутениевым красителем.

Для подтверждения кристаллической фазы были получены спектры КРС, с характерными максимумами, соответствующими фазе анатаз [2]. Методом РФА были зарегистрированы дифракционные рефлексы, которые, согласно литературным данным, отнесены к характеристическим максимумам фазы анатаз TiO₂ [3]. В спектрах поглощения сенсибилизованных образцов часть электронного поглощения осуществляется в видимой области (400 – 600 нм), что указывает на расширение диапазона фоточувствительности материала относительно чистого TiO₂. Слои композита дополнительно анализировались методами хроноамперо- и хронопотенциометрии в фотоэлектрохимической ячейке. Исследование потенциала разомкнутой цепи показывает, что образцы НТАОТ проявляют анодные свойства.

Перечисленные выше результаты показали, что массивы НТАОТ могут быть использованы в конструкции гибких сенсибилизованных солнечных элементов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73- 00291
(<https://rscf.ru/project/22-73-00291/>).*

[1] V. Cauda et al., Energy. - Vol. 353.- P. 639-646 (2014)

[2] Cheong, Y. L., et al., Superlattices and Microstructures – 94 – P. 74- 84. (2016)

[3] JCPDS-ICDD: 21-1272

Роль солевого компонента исходной шихты в формировании слоистых титанатниобатов $\text{KA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Pr}$)

Крутая М.Д., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафоненко М.Г.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия
E-mail: krutaam083@gmail.com

Фазы Диона-Якобсона - перспективные объекты для создания современных материалов, обладающих различными электрофизическими свойствами от диэлектриков до ионных проводников [1]. Слоистые перовскиты типа Диона-Якобсона обладают фотокаталитическими, сегнетоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, которые могут быть изменены реакциями ионного обмена и введением различных модифицирующих добавок [2]. Новым направлением является исследование оптоэлектронных свойств этих фаз и их использование в эффективных преобразователях солнечной энергии [3, 4]. Слоистая перовскитоподобная структура фаз Диона-Якобсона имеет общую формулу $\text{A}'[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, где целое число n определяет количество слоев октаэдров в перовскитных блоках, разделённых слоями катионов щелочных металлов A' . Такая кристаллическая структура является достаточно толерантной к ионным замещениям, и в позиции A' могут находиться катионы от Li^+ до Cs^+ , а также катионы H^+ [5].

Настоящее исследование состояло в изучении формирования слоистых титанатниобатов со структурой Диона-Якобсона состава $\text{KA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($\text{A}=\text{Bi}, \text{Pr}$) в условиях твёрдофазного синтеза из исходной шихты разного состава. В качестве исходных веществ использовались стехиометрические количества оксидов висмута(III), титана(IV), ниobia(V) и празеодима(III, IV). Калий содержащие прекурсоры варьировались в смесях: нитрат, карбонат и моногидрат оксалата калия. Изучены фазовые взаимодействия в смесях, содержащих, как стехиометрические количества солей, так и их 50% избыток.

Согласно данным рентгенодифракционных и ИК-спектроскопических исследований избыточное количество калий содержащего прекурсора способствует образованию слоистой перовскитоподобной фазы со структурой Диона-Якобсона состава $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ и $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. В смесях со стехиометрическим количеством калий содержащей соли преимущественно формируется твердый раствор со структурой пирохлорного типа на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, соответственно. Полученные результаты могут быть связаны с потерями калия в ходе высокотемпературного ($>1000^\circ\text{C}$) обжига смесей, которые компенсируются введением избыточного количества калий содержащего компонента в исходную шихту.

Процесс фазообразования, а также полученные фазы, изучены методами рентгеновской дифракции, рентгенофлюoresцентного анализа, дифференциально-термического анализа, ИК- и КР-спектроскопии.

- [1] Osada M., Sasaki T. // Dalton Transactions, 2018. V. 47. PP. 2841-2851.
- [2] O.V. Krasheninnikova, E.V. Syrov, S.M. Smirnov, E.V. Suleimanov, D.G. Fukina, A.V. Knyazev, D.N. Titaev // Journal of Solid State Chemistry, 2022. V. 315. PP. 123445.
- [3] Mohanty P.P., Ahuja R., Chakraborty S. // Nanotechnology, 2022. V. 33. № 29. PP. 292501.
- [4] Malouangou M. D., Yang Y., Zhang Y. J., Bai L., Matondo J. T., Tabu M. M., Waleed A. M., Guli M. // Energy Technology, 2022. V. 10. № 5. PP. 2101155.
- [5] Syrov E.V., Krasheninnikova O.V., Knyazev A.V., Fukina D.G., Suleimanov E.V., Volkova N.S., Gorshkov A.P., Smirnov S.M. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021. V. 156. PP. 110184.

Идентификация побочных продуктов синтеза 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилацетата методом газовой хромато-масс-спектрометрии

Ксенофонтова Т.Д.¹, Полковниченко А.В.², Лупачев Е.В.², Барановская В.Б.¹

¹ Центр коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН

² Лаборатория технических основ химической технологии ИОНХ РАН
KsenofontovaT@bk.ru

Для выбора подходящих условий синтеза и очистки органических соединений необходим контроль состава реакционной смеси при вариации таких параметров как время, температура процесса, состав и соотношение исходных реагентов. Классическим методом для химиков-органиков для этого является метод ЯМР-спектроскопии, однако из-за перегруженности и сложности получаемых спектров их расшифровка может быть излишне трудоемкой. Благодаря разделению компонентов перед детектированием газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) является мощным инструментом для анализа смесей летучих и термостабильных органических соединений, как в дополнение к ЯМР-спектроскопии, так и индивидуально.

Для исследования возможностей ГХ-МС в анализе реакционных смесей рассматривался процесс реакционной дистилляции (РД), направленный на получение 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилацетата (ГФБА), который используется в производстве неводных электролитов, сульфата этиллития и УФ-поглощающих олигомеров. При проектировании РД необходимо понимание качественного состава смеси, включая состав побочных продуктов реакции, условия их формирования и количественное распределение компонентов по высоте ректификационной колонны. В основе рассматриваемого нами процесса – реакция переэтерификации изопропилацетата и 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола в кислых условиях, где согласно экспериментальным данным в результате протекания процесса, помимо 2 реагентов и целевого ГФБА, в реакционной смеси было обнаружено до 5 побочных продуктов. Идентификацию этих веществ проводили сравнением экспериментальных масс-спектров с базой данных NIST. Вещества, отсутствующие в библиотеке, идентифицировали по фрагментным ионам, полученным при электронной ионизации. Совокупностью данных ЯМР-спектроскопии (¹H и ¹⁹F) и ГХ-МС установлено, что в ходе процесса в системе преимущественно образуются целевой ГФБА. В качестве побочных продуктов идентифицированы диизопропиловый эфир, уксусная кислота, изопропанол, вода и 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилизопропиловый эфир (ГФБИ), причем последний эфир представляет собой малоизученное соединение. В масс-спектре ГФБИ можно выделить следующие характеристические ионы: m/z 241 – [M-H]⁺, 227 – [M-CH₃]⁺, 45 – [CH₃-CH=OH]⁺.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №23-79-01164.
Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*

Влияние термической обработки на физико-механические и магнитные свойства среднеэнтропийного Co-Fe-Cr сплава

Кудашёв М.А.^{1,2}, Гребенников И.К.¹, Клычевских Ю.А.¹

¹ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН»

²ФГБОУВО «МГТУ им. Н.Э. Баумана (НИУ)», Москва, Россия
rappingberserk12@gmail.com

В работе рассмотрено влияние термообработки на физико-механические и магнитные свойства эквиатомного среднеэнтропийного Co-Fe-Cr сплава. Образцы для исследования были получены путем механического легирования в планетарной мельнице элементных порошков. Консолидацию порошков осуществляли путем холодного прессования при давлении 300 МПа, последующим вакуумным спеканием при температуре 1350 °C, 3 часа. На проволочном электроэрозионном станке были вырезаны образцы для исследования плотности, магнитных свойств и механических свойств при сжатии. Для оценки влияния термической обработки на магнитные свойства и механические свойства выполнили закалку в воду с температуры 1300 °C. Ступенчатую термическую обработку (ТО) для осуществления спинодального распада проводили на воздухе по следующему режиму. Образцы помещали в нагретую на 640 °C печь (выдержка 40 минут), далее охлаждали до 580 °C со скоростью 20 °C/час. После достижения температуры 580 °C снижали скорость охлаждения 8 °C/час и охлаждали до температуры 500 °C.

На рисунке 1 представлены данные о деформировании порошковых образцов при сжатии. Плотность порошковых образцов составила $7,88 \pm 0,01$ г/см³.

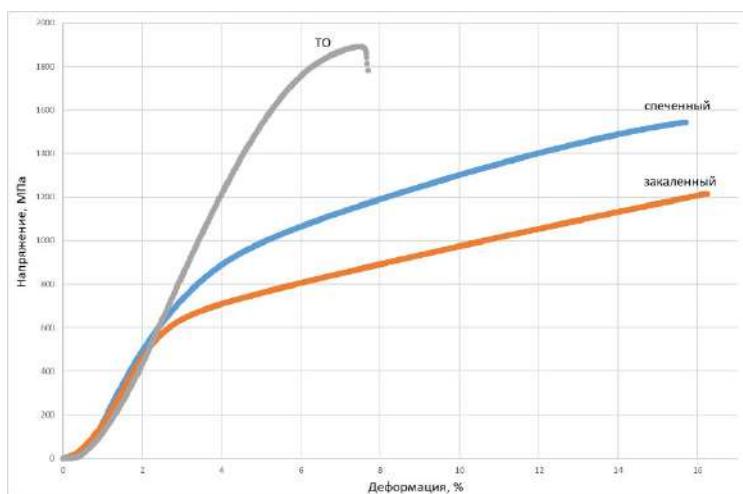


Рис. 1. Влияние термообработки на диаграмму сжатия

Анализ магнитных свойств показал, что после закалки образцы демонстрируют коэрцитивную силу 10 ± 1 кА/м³, а после ТО происходит падение до 2 ± 1 кА/м³.

Подготовлены образцы для проведения фазового и структурного анализа, требуемые для оценки возможности корректировки режимов ТО.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00183,
[https://rscf.ru/project/24-29-00183/»](https://rscf.ru/project/24-29-00183/)*

Физико-механические свойства керамики на основе окнита циркония

Кузьменко Е.Д.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
kuzmenko70egor@yandex.ru

Керамика на основе карбида и нитрида циркония является перспективным инструментальным материалом в силу сочетания уникальных свойств, таких как высокая твердость, износостойкость и теплостойкость [1].

В проведенном исследовании для подготовки заданных составов керамических шихт было применено мокрое смешивание. Подготовленные шихты были консолидированы методом горячего прессования при температуре 2000 °C. Консолидированные образцы содержали твердые растворы карбонитрида циркония с разным размером зерна, изменяющимся в зависимости от исходного соотношения карбида и нитрида циркония в порошковой смеси. Была произведена съемка поверхности исследуемых образцов при помощи растровой электронной микроскопии (рис. 1).

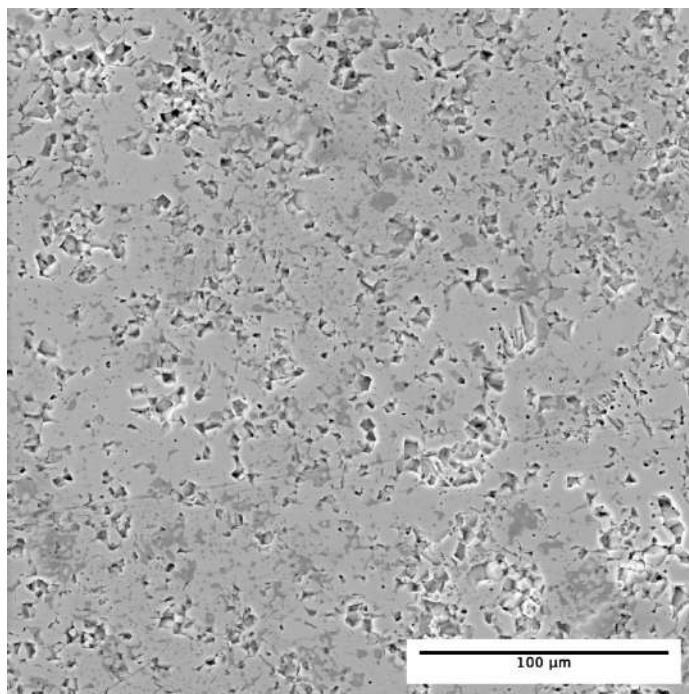


Рис. 1. Микрофотография поверхности исследуемого образца

В рамках растровой электронной был проведен анализ открытой пористости образцов. Было установлено, что с увеличением содержания нитрида циркония в исходной порошковой шихте пористость консолидированных образцов снижается, а твердость и модуль упругости увеличиваются.

[1] Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – Vol. 115. – №5. – P. 294-307.

Формирование карбонитрида циркония и его физико-механические свойства

Кузьменко Е.Д.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
kuzmenko70egor@yandex.ru

Керамика на основе карбида и нитрида циркония является перспективным инструментальным материалом в силу сочетания уникальных свойств, таких как высокая твердость, износостойкость и теплостойкость. При получении в процессе спекания твердых растворов, таких как карбонитрид циркония наблюдается значительное увеличение механических свойств [1].

В проведенном исследовании для подготовки заданных составов керамических шихт было применено мокрое смешивание. Подготовленные шихты были консолидированы методом горячего прессования при температуре 2000 °C. Консолидированные образцы содержали твердые растворы карбонитрида циркония с разным размером зерна, изменяющимся в зависимости от исходного соотношения карбида и нитрида циркония в порошковой смеси. В ходе работы была произведена съемка поверхности исследуемых образцов при помощи растровой электронной микроскопии (рис. 1).

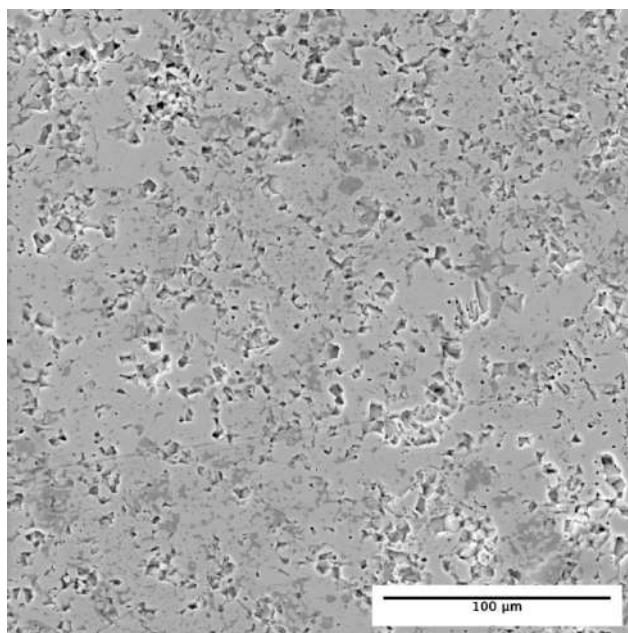


Рис. 1. Микрофотография поверхности исследуемого образца

В рамках растровой электронной был проведен анализ пористости образцов. Было установлено, что с увеличением содержания нитрида циркония в исходной порошковой шихте пористость консолидированных образцов снижается, а твердость и модуль упругости увеличиваются.

[1] Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – Vol. 115. – №5. – P. 294-307.

Анализ соотношений переходных металлов (Ni, Mn, Co) в составе обогащенных литием оксидов и выявление зависимостей этих соотношений на электрохимические свойства катодных материалов

*Курлыкин А.А.¹, Медведева А.Е.¹, Клименко М.М.¹,
Завалюев В.Ю.² Махонина Е.В.¹*

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Воронежский государственный университет, химический факультет, Воронеж, Россия
kurlikin2001@yandex.ru

Катодные материалы литий-ионного аккумулятора на основе обогащенных литием оксидов (LR-оксиды) с формулой $\text{Li}_{(1+y)}M_{(1-y)}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) в настоящие время активно исследуются. Такие материалы, за счет сочетания особенностей кристаллической структуры и химического состава могут достигать значений удельной разрядной емкости порядка 250 мАч/г, что при более широком интервале рабочего напряжения (2.5-4.8 В), по сравнению с традиционными коммерческими катодными материалами (LiCoO_2 , LiFePO_4/C , LiMn_2O_4), составляет плотность энергии выше 900 Втч/кг. Структуру LR-оксидов рассматривают и как твердый раствор $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})_{(1-x)/3}\text{O}_2$ и как состоящую из двух фаз $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$. Последняя запись наиболее удобна для проведения синтеза и лучшего понимания и удобства обсуждения. Методом соосаждения карбонатов переходных металлов (ПМ) с последующим твердофазным синтезом с источником лития были синтезированы несколько составов LR-оксидов, в которых исследовалось различное соотношение ПМ в фазе LiMO_2 , и влияние соотношений фаз Li_2MnO_3 и LiMO_2 на их конечные электрохимические свойства. Серия образцов LR35 с соотношением фаз 0.35/0.65 содержит составы: $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.277}\text{Mn}_{0.574}\text{O}_2$ (LR35-1), $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.332}\text{Mn}_{0.519}\text{O}_{1.95}$ (LR35-2), $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.221}\text{Mn}_{0.519}\text{Co}_{0.111}\text{O}_2$ (LR35-3), а серия образцов LR50 (0.50/0.50) включает следующие составы: $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_{2.13}$ (LR50-1), $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_{2.09}$ (LR50-2), $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.51}\text{Co}_{0.09}\text{O}_{2.09}$ (LR50-3). Соотношение ПМ оказывает значительное влияние на электрохимические свойства катодных материалов на основе LR-оксидов. Предварительные результаты электрохимических испытаний показали, что разрядная емкость возрастает с увеличением содержанием Mn в образцах. Вместе с тем, при одинаковом содержании Mn в оксидах, большую емкость показал образец с Co в его составе, однако при увеличении скорости циклирования этот образец циклируется хуже.

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез легких сплавов в системе Ti-Al-Mg

Лазарев П.А., Сычёв А.Е., Боярченко О.Д.

Лаборатория Физического материаловедения ИСМАН, Россия
Lazarev@ism.ac.ru

Сплавы Ti-Al-Mg относятся к легким сплавам, что делает их привлекательными для применений там, где важна низкая плотность материала. Сплавы Ti-Al-Mg часто используются в аэрокосмической, авиационной и автомобильной промышленности для работы в экстремальных условиях. Применение этих сплавов для создания легких, прочных и термостойких деталей поможет улучшить эффективность их использования и привести к экономии топлива. В будущем такие сплавы смогут заменить сталь в качестве основного конструкционного материала, используемого в транспортной отрасли. Как правило, снижение веса на 10% может уменьшить удельный расход топлива на 3÷7 % [1].

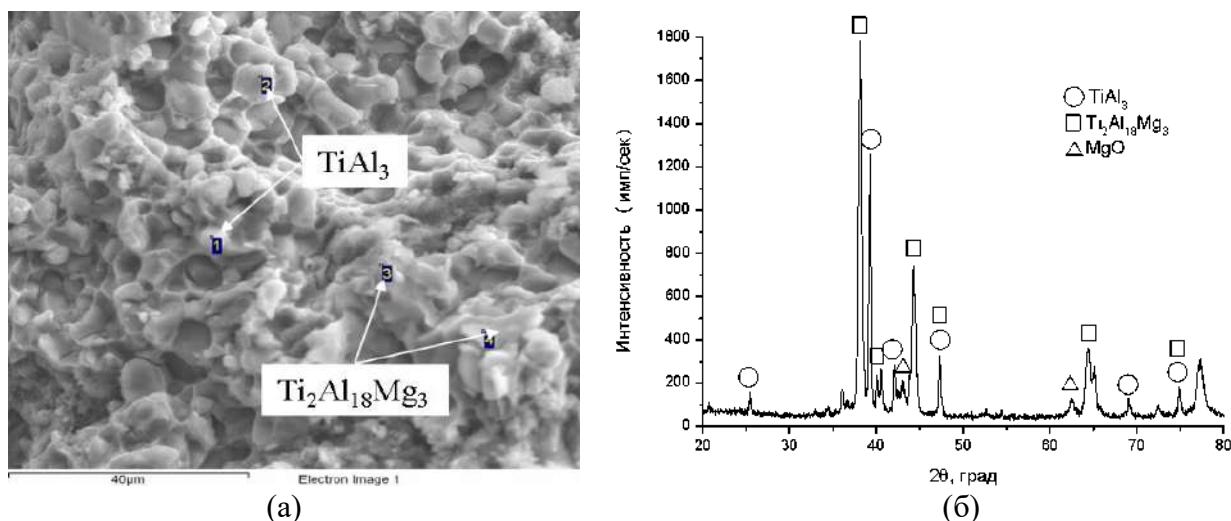


Рис.1 (а) - микроструктура, (б) - дифрактограмма синтезированного сплава Ti-Al-Mg

Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из смеси состава 15Ti-74Al-11Mg (масс. %) получен и исследован сплав, содержащий тройную интерметаллидную фазу $Ti_2Al_{18}Mg_3$. Температура инициирования СВС-реакции составила 630 °C при скорости нагрева образца 3,7 °C/сек, а максимальная температура распространения волны горения - 850 °C. Горение протекало во фронтальном режиме со скоростью 6,6 мм/сек. Микроструктура синтезированного сплава представлена в виде зёрен $TiAl_3$ расположенных в матрице $Ti_2Al_{18}Mg_3$. Испытания на сжатие показали, что введение Mg повышает прочность на сжатие по сравнению с Ti-Al в 2 раза, предел текучести для сплава Ti-Al-Mg составил 9,87 МПа. Микротвердость сплава находится в диапазоне 1140-2040 МПа.

[1] Liu L. Introduction to the welding and joining of magnesium. In: Liu L (ed) Welding and joining of magnesium alloys. Woodhead Publishing, Cambridge. 2010. <https://doi.org/10.1533/9780857090423.1.3>

Термические превращения биметаллических комплексов Pt-Fe

Макаревич Ю.Е.^{1,2}, Попова А.С.¹, Якушев И.А.¹

¹Лаборатория Металлокомплексного катализа ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет

имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

jul.mcr@yandex.ru

Биметаллические системы на основе платины являются эффективными катализаторами для некоторых важных процессов. Согласно недавним исследованиям, железо является одним из наиболее эффективных модификаторов Pt для реакции восстановления кислорода, дегидрирования пропана и реакций селективного гидрирования в жидкой фазе [1]. Ранее была показана возможность синтеза гетерометаллических ацетатных комплексов платины, которые, в свою очередь, являются перспективными предшественниками для получения однородной биметаллической фазы со строго определенным составом [2]. Установлено, что ацетатный биметаллический комплекс Pt-Fe (Рис. 1а) может быть получен в кристаллическом состоянии с высоким выходом из ацетатной платиновой сини [3]. В ходе работы был проведён анализ структуры и состава твердых продуктов термолиза комплекса $[Pt(OAc)_4Fe]_2O$ в инертных и восстановительных условиях с помощью методов рентгеновской спектроскопии EXAFS *in situ* (Рис. 1б), при этом наблюдается образование биметаллической фазы, близкой к FePt с тетрагональной структурой [4].

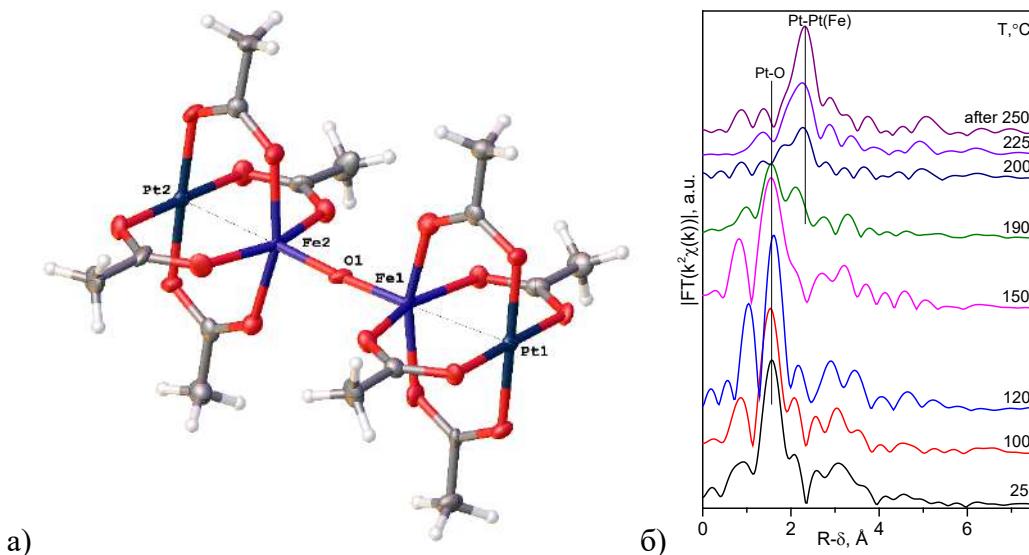


Рис. 1. а) Структура биметаллического комплекса $[Pt(OAc)_4Fe]_2O$
б) спектры PtL₃ $[PtFe(OAc)_4]_2O$ при термическом разложении в токе азота (EXAFS)

[1] Kong J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142. P. 1287–1299.

[2] N. V. Cherkashina, D. I. Kochubei, et al., Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 8397.

[3] Stolarov I.P. Rus. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. P. 507–513.

[4] Okamoto H. Fe-Pt. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2004. Vol. 25. No. 4. P. 395.

Гидротермальный синтез кристаллических титаносиликатов структурного типа GTS и исследование их сорбционных свойств по отношению к цезию

**Мармаза П.А.¹, Иванов Н.П.¹, Каптаков В.О.², Писарев С.М.¹, Сероштан А.И.¹,
Расторгуев В.Л.**

¹Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, Россия

²ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Россия

marmaza.pa@students.dvfu.ru

Для селективного извлечения ^{137}Cs успешно применяются синтетические титаносиликаты, относящиеся к структурному типу Grace titanosilicates (GTS)[1].

В данном исследовании методом гидротермального синтеза при температуре 180 °C и различном времени выдержки были получены титаносиликаты натриево-калиевой формы: GTS-1 – 24 часа; GTS-2 – 4 дня; GTS-3 – 7 дней. Также в условиях атмосферного синтеза при температуре 25 °C в течение 4 дней был получен рентгенаморфный прекурсор титаносиликата – GTS-4. Были исследованы сорбционно-селективные характеристики полученных образцов в процессе извлечения микроколичеств ^{137}Cs из модельных растворов ЖРО.

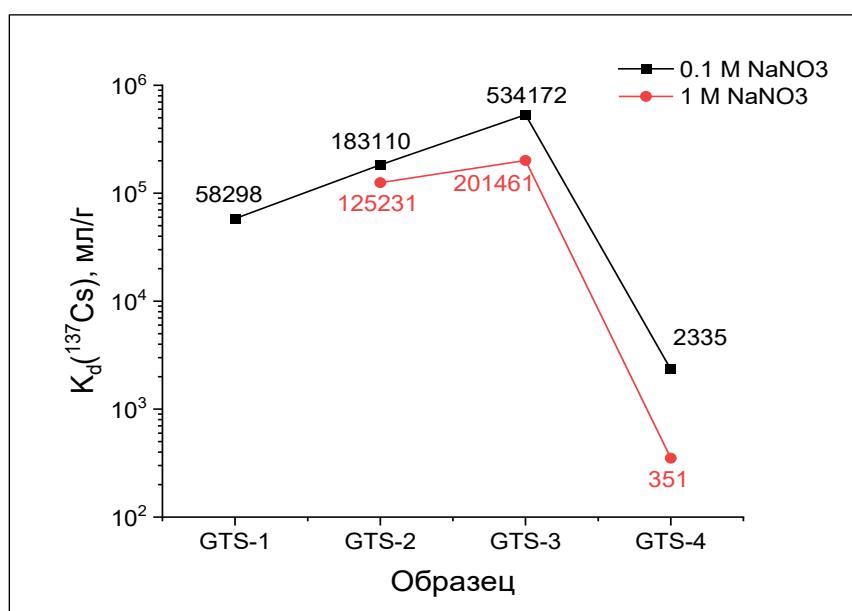


Рис. 1. Коэффициенты распределения $K_d(^{137}\text{Cs})$ в условиях адсорбции микроколичеств из модельных растворов ЖРО

По результатам анализа видно, что коэффициенты распределения в модельных растворах ЖРО низкой и средней степени солености (0.1 M и 1 M NaNO₃) превышают 10^5 мл/г, что говорит о высокой степени селективности полученных материалов. А также при увеличении времени гидротермального синтеза наблюдается рост значений коэффициента распределения.

[1] Kim Y.K. et al. Facile one-pot synthesis of dual-cation incorporated titanosilicate and its deposition to membrane surfaces for simultaneous removal of Cs⁺ and Sr²⁺ // Appl Surf Sci. Elsevier B.V., 2019. Vol. 493. P. 165–176.

Влияние состава реакционной среды на параметры и характеристики наноразмерного ZnO

Мешина К.И., Барабанов Н.М., Ткаченко Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
kmeshina040301@gmail.com

Наночастицы оксида цинка ввиду своей нетоксичности и антибактериальным свойствам широко применяются в косметической промышленности и медицине. Однако в последнее время наноразмерный ZnO широко распространен в области экологического применения в качестве фотокатализатора для разложения циклических органических соединений, избавление от которых является актуальной задачей. В большинстве работ для исследования морфологии и фотокаталитических свойств частиц не сравнивается их поведение в зависимости от отличающихся условий синтеза. Нами ранее установлено, что ZnO в зависимости от формы наночастиц и расположения кристаллографических граней демонстрирует различные фотокаталитические свойства, так как молекулы разных красителей образуют активированный комплекс с разными гранями, на которых должны отсутствовать сорбированные вещества для эффективной генерации свободных радикалов.

Данная работа посвящена изучению влияния состава реакционной среды, а именно различающихся противоионов, как максимально легко регулируемого параметра на характеристики и свойства наноразмерного ZnO. Синтез 8 образцов был проведен с помощью метода химического осаждения при температуре 25 °C с разными временами выдерживания суспензий и порядком внесения реагентов при варировании исходных реагентов (сульфата цинка и нитрата цинка). Полученные образцы были охарактеризованы комплексом методов: порошковая рентгеновская дифракция с моделированием размера и формы кристаллитов, ИК-спектроскопия, СЭМ, БЭТ, РФЭС, СКР, спектроскопия поглощения и отражения. Продемонстрировано формирование сгруппированных нанопластин при использовании сульфата цинка и цветкообразных скоплений наночастиц при использовании нитрата цинка. Также обнаружено, что выдерживание реакционной среды, содержащей сульфат-анионы, приводит к появлению дополнительной фазы гидроксида цинка. В связи с этим, для дальнейшей работы использовались четыре образца с различными структурными параметрами, полученные в случаях использования нитрата при синтезе. Фотокаталитический и адсорбционный эксперименты на модельном красителе метиленовом голубом показали, что после 90 минут выдерживания эффективности фотодеградации и сорбции находятся в диапазоне 90-97% и 32-40%, соответственно.

Результаты обширного исследования показывают возможность изменения морфологических, структурных и функциональных свойств наночастиц ZnO при варировании условий синтеза.

Исследования выполнены на базе научного парка СПбГУ, в том числе ресурсных центров «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ВЦ», «Криогенный отдел», «МРЦНТ».

Синтез титансодержащих максенов для низкотемпературных кислородных газовых сенсоров

Мокрушин А.С.¹, Нагорнов И.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.²

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

²Лаборатория химии бора и гидридов

artyom.nano@gmail.com

В рамках работы с применением селективного травления раствором NaF в соляной кислоте получены многослойные титансодержащие максены Ti_2CT_x и $Ti_3C_2T_x$. Показано, что несмотря на аналогичные условия синтеза, различающиеся исключительно длительностью травления соответствующих MAX-фаз, микроструктуры и состав поверхностных функциональных групп значительно различаются. Так, для Ti_2CT_x формируются аккордеоноподобные и стопки слабосвязанных максеновых слоев с достаточно большим межслоевым расстоянием, в то время как для многослойного максена $Ti_3C_2T_x$ характерно образование плоских и относительно плотных чешуек.

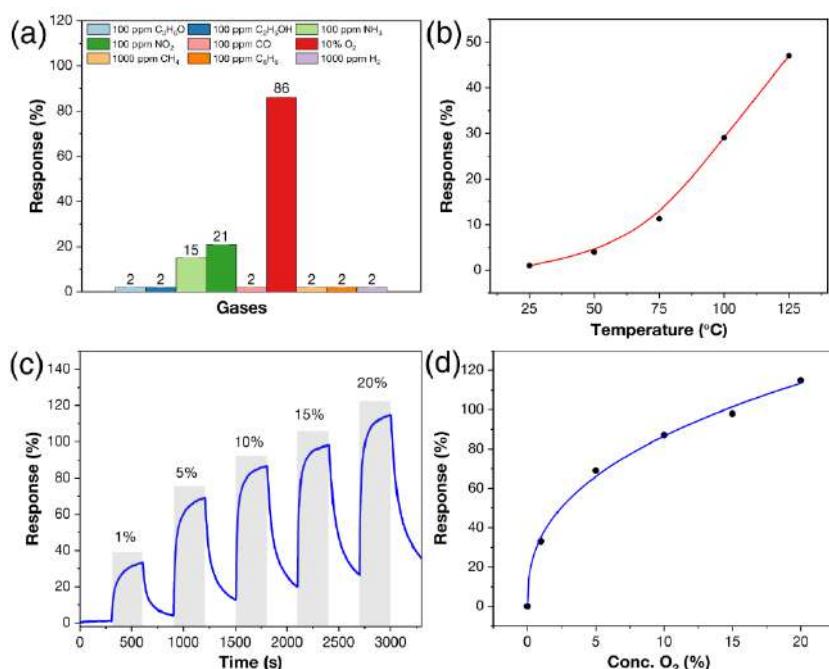


Рис.1. Газочувствительные свойства максена при детектировании кислорода

Исследованы хеморезистивные свойства многослойных титансодержащих максенов Ti_2CT_x и $Ti_3C_2T_x$ и композитов на их основе, полученных частичным окислением *in situ* в сенсорной ячейке в потоке воздуха при 150°C. Для индивидуальных максенов Ti_2CT_x и $Ti_3C_2T_x$ наблюдались значительные реакции на кислород и аммиак. При их частичном окислении при 150°C для Ti_2CT_x наблюдается высокая чувствительность к влажности (RH = 55 %), а для $Ti_3C_2T_x$ - высокая и селективная реакция на кислород при 125°C (RH = 0 %).

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда
(проект № 21-73-10251, <https://rscf.ru/en/project/21-73-10251/>)*

[1] Simonenko, E.P.; Nagornov, I.A.; Mokrushin, et al. «Low Temperature Chemoresistive Oxygen Sensors Based on Titanium-Containing Ti_2CT_x and $Ti_3C_2T_x$ MXenes». *Materials (MDPI)* **2023**, *16*, 1–19, doi:10.3390/ma16134506.

Ми-резонансные наночастицы и наногетероструктуры на основе α -Se для усиления эффективности фотокатализа

Муравский Д.И., Артемьев М.В.

НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь
dmitry_murausky@mail.ru

Ми-резонансные наночастицы (НЧ) α -Se субмикронного размера в силу аморфной структуры, сравнительно больших значений сечения экстинкции и наличия выраженных электрических и магнитных мод диэлектрических Ми-резонансов в видимом и ИК диапазонах, являются перспективным материалом для усиления эффективности полупроводниковых фотокатализаторов [1]. В данной работе продемонстрировано влияние НЧ α -Se и α -Se/ Ag_2Se (200 нм) с диэлектрическими Ми-резонансами в видимой области (рис. 1 a) на скорость фотоокисления желтой кровяной соли (ЖКС) или фотовосстановления красной кровяной соли (ККС). Для выявления влияния диэлектрических Ми-резонансов на скорость фотопроцессов использовались референтные образцы с НЧ α -Se и α -Se/ Ag_2Se (50 нм) и НЧ Ag_2Se (50 нм), которые не проявляют Ми-резонансов (рис. 1 a).

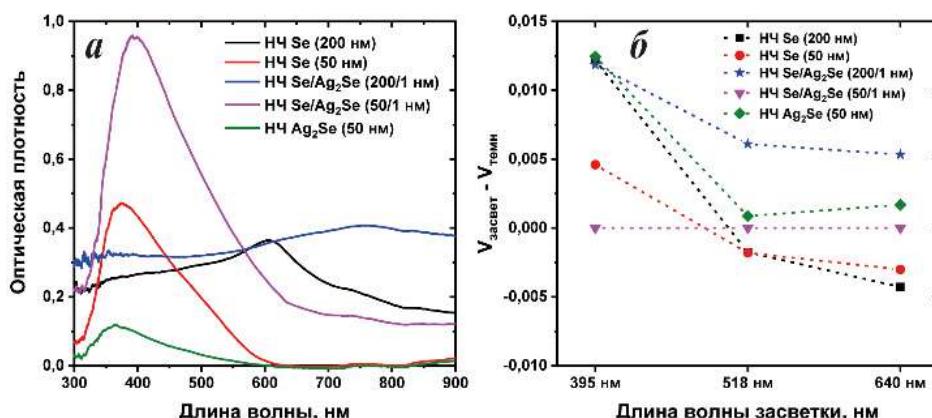


Рис. 1. Спектры экстинкции используемых в кинетических экспериментах коллоидных растворов НЧ (а); зависимость скорости фотоокисления ЖКС / фотовосстановления ККС от длины волны засветки, нормированная на скорость темнового окисления ЖКС (б)

Кинетические эксперименты проводились в темноте или при засветке светодиодами на длине волны 395 нм, 518 нм, 640 нм при постоянном перемешивании. Каждые 10 мин измеряли спектры экстинкции исследуемых растворов для определения оптической плотности на максимуме полосы поглощения ККС (425 нм). Эти данные использовались для построения кинетических кривых и расчета скоростей окисления ЖКС (рис. 1 b). Полученные результаты указывают на повышение эффективности фотовосстановления ККС при фотовозбуждении диэлектрических резонансов в НЧ α -Se (200 нм). Наногетероструктуры Se/ Ag_2Se (200 нм) проявляют усиленную диэлектрическими резонансами фотокаталитическую активность в реакции фотоокисления ЖКС.

Работа выполнена в рамках задания 2.1.04.01 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

[1] H. Cheng, S. Zhou, M. Xie [et al.]. Colloidal nanospheres of amorphous selenium: facile synthesis, size control, and optical properties // ChemNanoMat. (2021), 7 (6): 620.

Биорезорбируемая керамика на основе высокотемпературных фаз $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaNaPO_4

Мурашко А.М.¹, Филиппов Я.Ю.²

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

²НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова

murashkoam@my.msu.ru

Биорезорбируемые керамические материалы, способные с достаточной скоростью растворяться в среде организма, постепенно замещаясь костной тканью, наиболее перспективны для остеопластики. С целью повышения скорости резорбции в данной работе предлагается использовать керамику на основе высокотемпературных фаз $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaNaPO_4 . В организме человека поддерживается нейтральный pH 7.4, который согласно расчетам может быть получен для $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ с приближенным значением $x = 0.273$. Фазовая диаграмма данной системы в высокотемпературной области недостаточно изучена, в связи с чем необходимо провести ее уточнение для определения условий получения бифазной керамики с заданным соотношением $(\text{Ca}+\text{Na})/\text{P}$. Изготовление материала с оптимальной архитектурой с регулярной системой пор для реконструкции костной ткани неразрывно связано с применением аддитивных технологий. В работе будет рассмотрена возможность создания кальций-фосфатной керамики с использованием подходов стереолитографической печати. Таким образом, целью данной работы стала разработка материала имплантата со сложной архитектурой порового пространства на основе бифазной керамики высокотемпературных фаз $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaNaPO_4 .

Для уточнения квазибиарного разреза фазовой диаграммы системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$ в высокотемпературной области были изготовлены смеси на основе ТКФ и фазы «A» $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$ с шагом в 10 моль. % (11 составов), которые подвергались термообработке при температурах 1000 – 1400°C с медленным охлаждением и закалкой.

По данным РФА была установлена область существования смеси α -ТКФ и «A» фазы после термообработки с закалкой, которая лежит в диапазоне 50 – 70 мол. % «A» при температурах 1150 – 1400°C, при этом состав со значением $x = 0.273$ попадает в данную область. В связи с этим было принято решение получать керамику путем закалки при температурах 1200 и 1250°C. В результате такой термообработки в полученных образцах отсутствуют видимые трещины, а также наблюдается небольшое количество закрытых пор.

Стереолитографическая печать проводилась для составов на основе β -ТКФ. Содержание порошка в конечной смеси составило 40 об. %. С помощью уравнения Джейкобса проводили аппроксимацию зависимости глубины полимеризации от дозы облучения, что необходимо для определения дозы облучения для затвердевания слоя определенной толщины. В результате 3D печати наблюдается расслоение полученных структур, что указывает на неоптимальный режим печати и требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-79-10103.

Влияние условий синтеза на фазовый состав MAX-фазы Ti₂AlC

Нагорнов И.А.¹, Сапронова В.М.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии функциональных материалов ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

il.nagornov.chem@gmail.com

В последнее десятилетие наблюдается повышенный научно-технический интерес к разработке наиболее энергоэффективных методов синтеза высокочистых MAX-фаз в связи с широкими потенциальными возможностями их применения. В первую очередь, это связано с высокой востребованностью MAX-фаз в качестве добавок в состав конструкционной керамики с целью повышения трещиностойкости и стойкости к термическому удару. Кроме этого, MAX-фазы являются прекурсорами для получения такого класса 2D-наноматериалов как максены, которые хорошо зарекомендовали себя в качестве чувствительных рецепторных материалов в составе хеморезистивных газовых сенсоров, суперкондесаторов, а также в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

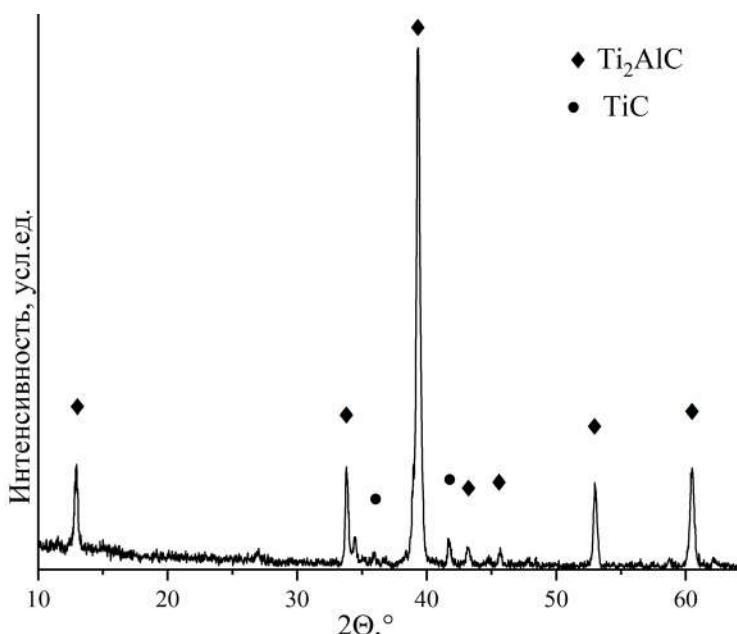


Рис. 1. Рентгенограмма MAX-фазы Ti₂AlC, синтезированной при 1100°C, 5 ч

В настоящей работе изучено влияние температуры (1000-1200°C) и времени синтеза (2-5 ч), а также влияние состава солевой добавки к исходной смеси, выполняющей защитную антиокислительную функцию, на фазовую чистоту MAX-фазы Ti₂AlC. Для этого стартовая смесь порошков в стехиометрическом соотношении $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})=2:1:1$ ($m(\text{Ti}+\text{Al}+\text{C})=m(\text{соли})$) измельчалась в шаровой планетарной мельнице с последующим прессованием с целью формирования таблеток, которые подвергались термической обработке в атмосфере аргона при различных условиях (температура и время). Далее полученные керамические образцы отмывались от соли и высушивались при 90°C до постоянной массы. Методами РФА (рис.1), РЭМ установлены оптимальные условия синтеза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
24-23-00561, <https://rscf.ru/project/24-23-00561/>*

Модификация гибридных перовскитов полифункциональными молекулами для улучшения рабочих характеристик и стабильности перовскитных солнечных элементов

Немыгина Е.М., Удалова Н.Н.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики ФНМ
МГУ имени М.В.Ломоносова
nemyginaelizaveta@yandex.ru

Низкая стабильность гибридных галогенидных перовскитов к эксплуатационным факторам является одной из наиболее важных проблем перовскитных солнечных элементов (ПСЭ). Согласно литературным данным, одним из перспективных подходов к решению данной проблемы является использование органических молекул с различными функциональными группами (напр. -NH_3^+ , -SH , -COO^- и др.) в качестве пассиваторов дефектов в перовскитах (вакансии $\text{V}_\text{I}^\bullet$, $\text{V}_{\text{Pb}}^\bullet$, $\text{V}_\text{A}^\bullet$). Однако, несмотря на простоту данного подхода и рост количества работ в данном направлении, в настоящее время в научном сообществе не сформировано однозначное мнение о наиболее эффективном типе поверхностного модификатора и способа его введения.

В данной работе было изучено влияние введения пассиваторов (напр. тиогликолевая кислота (TGA), гидрохлорид этилового эфира глицина (EEG), иодид 5-аминовалериановой кислоты (AVAI) и др.) с различными функциональными группами (-NH_3^+ , -SH , -COO^-) и длиной молекул, а также способа их введения (в объём или на поверхность) на свойства гибридных перовскитов, а также на стабильность и эффективность устройств на их основе.

Согласно полученным данным, пассивация AVAI почти не изменяет интенсивность фотолюминесценции (ФЛ), а модификация молекулами меньшего размера (TGA и EEG) способствует увеличению интенсивности ФЛ, что свидетельствует об улучшении оптоэлектронных свойств материала. В то же время избыточное количество добавки модификаторов (5%) приводит к ухудшению оптических свойств, а также к изменению морфологии плёнок. При этом меньшее количество добавки, а также поверхностная пассивация не изменяют микроморфологию. Следовательно, оптимальное количество добавки составляет <5%. Пассивация EEG и TGA немного улучшают рабочие характеристики ПСЭ, в то время как модификация AVAI ухудшает рабочие характеристики солнечных элементов, что коррелирует с тенденциями изменения оптических свойств и морфологии плёнок. Более того, поверхностная пассивация EEG и TGA улучшает фотостабильность ПСЭ при непрерывном облучении и измерении КПД в точке максимальной мощности, а модификация AVAI не способствует улучшению стабильности.

Таким образом, мы предполагаем, что наиболее важным фактором успешной стабилизации перовскита с помощью модификаторов является расстояние между функциональными группами, сопоставимое с расстоянием между соседними вакансиями по йоду (для однозарядных пассиваторов) или соседними вакансиями по йоду и органическому катиону (для разнозарядных пассиваторов).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00286.

Использование пленки из нанокристаллов перовскита в качестве чувствительного элемента рентгеновского сцинтиллятора

Отпущенников Л.А.¹, Зеленков Л.Е.^{1,2}

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Harbin Engineering University, Qingdao, Shandong, China

l.otpushchennikov@metalab.ifmo.ru

Свинцово-галогенидные перовскиты получили широкое распространение в фотовольтаике и оптоэлектронике за счет уникальных фотофизических свойств и простоты изготовления устройств на их основе. Присутствие в составе атомов с большим зарядовым числом открывает этим материалам перспективу стать дешёвыми аналогами современным рентгеновским сцинтилляторам. Изготовление пленок из коллоидных растворов нанокристаллов перовскита значительно проще и дешевле высокотемпературного производства монокристаллов галогенидов металлов (например, широко применяемого CsI, допированного TlI), а также позволяет создавать устройства на гибких подложках.

Данная работа посвящена нанесению пленок из нанокристаллов перовскита для использования в качестве чувствительного элемента рентгеновского сцинтиллятора.

В ходе работы были отработаны и оптимизированы 4 методики синтеза, основанные на методе лиганд-опосредованного осаждения (LARP) и методе горячей инжекции. Лучшие пленки были получены из коллоидных раствора CsPbBr₃, синтезированных методом LARP. В качестве растворителя апробированы толуол, гексан, орто-ксилол, хлорбензол и их смеси в различных пропорциях. Наиболее технологичными растворителями были определены толуол и смесь толуола с о-ксилолом в пропорции 1:1. Для нанесения пленок использовались методы центрифужного, щелевого-капиллярного и ножевого ракельного нанесения. Прозрачные плёнки толщиной более 50 мкм, пригодные для использования в качестве рентгеновских сцинтилляторов, удалось получить при нанесении ракельным ножом и щелевым-капиллярным методом. Формирование пленок, не имеющих дефектов, осуществлялось принудительной конвекцией при температуре 50 °C. В результате работы были получены пленки из нанокристаллов CsPbBr₃ (рис. 1), пригодные для использования в качестве чувствительного элемента рентгеновского сцинтиллятора. Их работоспособность была подтверждена тестовой съемкой на рентгеновской установке при напряжениях от 40 до 150 кВ.

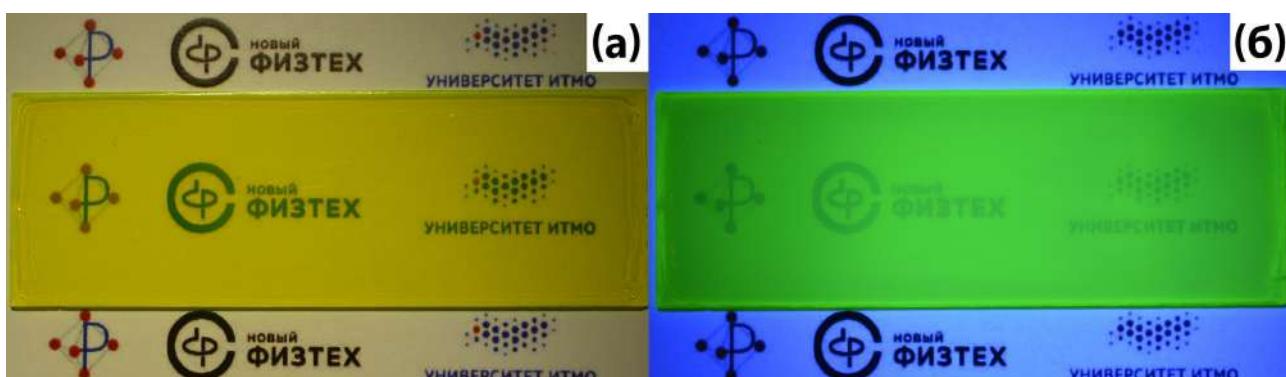


Рис. 1. Сцинтилляционная пленка из нанокристаллов CsPbBr₃ в видимом (а) и УФ свете (б)

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №21-73-20189

Синтез и свойства сложных антимонатов висмута со структурой пирохлора

Паршукова К.Н., Симпелева Р.А., Жук Н.А.

*Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина,
Октябрьский проспект, 55, Сыктывкар, 167001
Kristinaparshukova17@gmail.com*

В 2026 г исполняется 200 лет с момента получения первых сведений о природных минералах группы ниобия $(\text{Na},\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$, которые получили название пирохлор от греческих слов «огонь» и «зелень» благодаря их зеленому цвету при прокаливании. Пирохлоры являются важным классом материалов в различных технологических применениях благодаря широкому спектру практически полезных свойств, среди которых отмечают металлическую и ионную проводимость, сверхпроводниковые и сегнетоэлектрические свойства. Они проявляют ферро-и антиферромагнетизм, магнитосопротивление и состояние спинового стекла. Материалы на основе пирохлоров используются в твердотельных устройствах в качестве тонкопленочных резисторов, термисторов и коммуникационных элементов, фотокатализаторов, применяются как компоненты керамических форм для радиоактивных отходов. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам, возможности регуляции диэлектрических свойств электрическим полем, низкой температуре спекания и химической совместимости с легкоплавкими Ag, Cu-проводниками оксидные пирохлоры перспективны в качестве диэлектриков для многослойных керамических конденсаторов, перестраиваемых микроволновых диэлектрических компонентов, резонаторов, устройств для СВЧ приложений.

В представленной работе исследована возможность твердофазного синтеза пирохлоров на основе антимоната висмута, dopированных Mg/Zn и ионами 3d-элементов (Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu). Методами рентгеновской спектроскопии (NEXAFS, XPS) установлено зарядовое состояние парамагнитных ионов в составе пирохлоров. У однофазных образцов исследованы электрические свойства.

Синтез и зарядовое состояние ионов железа в сложных перовскитах

Попов А.М.¹, Королева А.В.², Семенов В.Г.², Жук Н.А.¹

¹*Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
alex_popov_86@list.ru*

Материалы с низкими диэлектрическими потерями, высокой диэлектрической проницаемостью и малым температурным коэффициентом резонансной частоты требуются для использования в качестве диэлектрических резонаторов. Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяют соединения со структурой перовскита, толерантного к различного рода изо- и гетеровалентным замещениям в обеих катионных подрешетках. Традиционно, кубические перовскиты описываются общей формулой ABO_3 (пр. гр. $\text{Pm}-3\text{m}$), в которой крупные катионы A (Pb^{2+} , Na^+) занимают кубоктаэдрические пустоты в каркасе из связанных аксиальными вершинами октаэдров BO_6 . Октаэдрические позиции B занимают катионы переходных элементов (Nb^{5+} , Ta^{5+}). Гибкость кристаллической структуры перовскита к различного рода изоморфным замещениям как в A, так и в B-катионных подрешетках, высокая толерантность к дефектам, обуславливают возможность образования множества комбинаций составов с разнообразными физико-химическими свойствами, открывая перспективы и возможности химического дизайна материалов на основе перовскитов. В связи с этим, известны смешанные перовскиты $\text{AB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{AB}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}\text{O}_3$, в которых 1/2 или 1/3 октаэдрических позиций B занята катионами с близкими поляризационными свойствами ($\text{B}'\text{-Mg}$, Ln , 3d-ионы). В частности, известны перовскиты состава $\text{A}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ и Ca), проявляющие микроволновые диэлектрические свойства. В данной работе впервые показана возможность твердофазного синтеза сложных перовскитов $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$, в которых большие по размеру ионы свинца, натрия, кальция и стронция занимают позиции A, а октаэдрические позиции B заняты ионами tantalа, железа или ниобия в отношении 2:1. Методом РФЭС и мессбауровской спектроскопии исследована степень окисления ионов железа в составе оксидной керамики.

Изменение микроструктуры и механических свойств в зависимости от температуры термообработки биокерамики на основе фосфатов магния

Преображенский И.И.¹, Филиппов Я.Ю.^{1,2}, Путляев В.И.^{1,3}

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

preo.ilya@yandex.ru

Поскольку лечение дефектов костной ткани является одной из наиболее востребованных операций, то создание новых биоматериалов с улучшенными свойствами является актуальной задачей материаловедения [1]. Наибольшее внимание привлекают резорбируемые материалы, способные растворяться в среде организма [2]. В качестве основы для таких материалов возможно использование фосфатов магния, которые являются биосовместимыми и способными к стимулированию процесса ремоделирования костной ткани. Целью данной работы явилось исследование взаимосвязи между микроструктурой и прочностными свойствами биокерамики на основе фосфатов магния.

Основными компонентами для получения биокерамических материалов были смеси на основе $Mg_3(PO_4)_2$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$. Ортофосфат магния, $Mg_3(PO_4)_2$, получали твердофазным методом при 1000°C из порошков оксида магния, MgO , и пирофосфата магния, $Mg_2P_2O_7$. Двойные фосфаты магния-натрия получали твердофазным методом по ранее найденным наиболее подходящим условиям синтеза [3]. Для оценки наличия тепловых эффектов при нагревании соединений системы $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_4Na(PO_4)_3$ использовали термический анализ. Было показано, что выше температур 1100°C происходит образование однофазного $Mg_3(PO_4)_2$ [4]. В работе была впервые проведена экспериментальная оценка резорбируемости фосфатов магния в модельной среде, в качестве которой использовали лимонную кислоту. Таким образом, в работе были получены керамические материалы на основе $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_4Na(PO_4)_3$, была показана их способность к разложению в модельной среде, в качестве которой использовали раствор лимонной кислоты, и полученные материалы могут быть рекомендованы для дальнейших медико-биологических испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-19-00219.

[1] Georgeanu V.A., Gingu O., Antoniac I.V., Manolea H.O. Current options and future perspectives on bone graft and biomaterials substitutes for bone repair, from clinical needs to advanced biomaterials research // Applied Sciences. 2023. Vol. 13. №14. 8471.

[2] Janmohammadi M., Nazemi Z., Salehi A.O., Seyfoori A., John J.V., Nourbakhsh M.S., Akbari M. Cellulose-based composite scaffolds for bone tissue engineering and localized drug delivery // Bioactive Materials. 2023. Vol. 20. P. 137-163.

[3] Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы $Mg_4Na(PO_4)_3$ - $Mg_3(PO_4)_2$ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 367-373.

[4] Преображенский И.И., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Экспериментальное изучение двойной системы $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_4Na(PO_4)_3$ // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 5. С. 521-528.

Модификации катионного состава в межслоевом пространстве титанониобатов рубидия висмута

Пузиков И.С., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафоненко М.Г.

*ФГАОУ ВО Российской университет дружбы народов, Москва, Россия
1032201779@pfur.ru*

Катион-упорядоченные слоистые перовскиты со структурой Диона-Якобсона имеют общую формулу $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где в качестве ионов межслоевого пространства позиции « A' » могут выступать катионы щелочных металлов, H^+ , Ag^+ и др., перовскитная подрешетка может содержать в позиции « A » ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ln^{3+} , Bi^{3+} , в позиции « B » - катионы d-элементов: Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и др. Соединения данной структуры находят широкое применение благодаря своим разнообразным физико-химическим свойствам: высокая катализическая и фотокатализическая активности, ионная проводимость, большое магнетосопротивление и сверхпроводимость [1]. Фазы Диона-Якобсона также могут вступать в реакции ионного обмена и интеркаляции слабосвязанного катиона позиции « A' » органических соединений, формируя новый класс композитных органо-неорганических материалов [2].

Объектами данного исследования являлись трехслойные титанониобаты рубидия висмута $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$, полученные твердофазным синтезом из стехиометрических количеств оксидов висмута(III), титана(IV), ниobia(V), и различного количества нитрата рубидия: от стехиометрического до двухкратного избытка. Согласно данным физико-химических методов анализа (РФА, ДТА, РФСА, ИК-спектроскопии), в выбранных условиях синтеза, независимо от содержания нитрата рубидия, во всех образцах при $900^\circ C$ формируются фазы со слоистой структурой типа Диона-Якобсона. Вследствие высокой летучести соединений рубидия, увеличение температуры обжига до $1000^\circ C$ сопровождается большими потерями рубидия с сохранением фазового состава.

На полученных образцах была изучена активность фаз Диона-Якобсона в ионообменных реакциях с получением твердых кислот. Эксперимент проводили в 2M растворе HCl при $40^\circ C$ в течение двух недель. В этих условиях частичное замещение катионов Rb^+ на H^+ происходит без разрушения структуры исходной фазы. Свойства полученных протонированных фаз Диона-Якобсона $H_xRb_{1-x}Bi_2Ti_2NbO_{10}$ также охарактеризованы различными методами анализа.

[1] Родионов И. А., Зверева И. А. Фотокатализическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях //Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – №. 3. – С. 248-279.

[2] Xu N. et al. Preparation and phase transformation of Ag or Bi ion-exchanged layered niobate perovskite and their photocatalytic properties //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2015. – Т. 123. – №. 1440. – С. 690-694

Изучение влияния структуры, состава и метода синтеза кобальтосодержащих антимонатов лантана на каталитическую активность в реакции окисления CO

Разворотнева Л.С.^{1,2}, Голодухина С.В.¹

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН

²НИУ «Высшая школа экономики»

Lsrazvorotneva@edu.hse.ru

Антимонаты РЗЭ и d-элементов являются активными катализаторами в реакциях окисления, однако систематического поиска и изучения каталитических свойств кобальтосодержащих антимонатов ранее не проводилось, поэтому целью этой работы является построение изотермического сечения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ для поиска новых тройных оксидов с различной структурой, разработка методов их синтеза и сравнение их каталитических свойств в реакции гетерогенного каталитического окисления CO.

Методом перекрещивающихся разрезов было построено изотермическое сечение при 1050°C. Результатом поиска стали три ранее неизвестные фазы: $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$. Методом ДСК было показано, что две из них: $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ устойчивы при 1050°C, а фаза $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ начинает разлагаться при более низкой температуре.

Поскольку описанными в литературе методами твердофазным из оксидов и разложением нитратов получить однофазный образец $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розианита не удается, а при использовании цитратного метода поверхность катализатора может загрязняться продуктами сгорания органических прекурсоров, что существенно снижает каталитическую активность материала. Возникла необходимость разработать такой метод, который позволяет получить однофазные образцы, проявляющие высокую каталитическую активность. В результате были выявлены оптимальные условия для получения $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Был подобран осадитель и условия гидротермальной обработки с последующим отжигом.

Для изучения влияния метода синтеза на каталитическую активность образцов нами были использованы методы: цитратный, разложения нитратов, а также разработанный метод синтеза с гидротермальной обработкой с последующим отжигом. Для сравнения также использовалась фаза $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Мы показали, что наиболее активный образец был синтезирован разработанным методом.

Этот же разработанный метод был выбран для синтеза образцов различного состава и структуры. Он позволил синтезировать сложные тройные оксиды системы La-Co-Sb-O. Были получены однофазные образцы с сопоставимой между собой удельной поверхностью ($0,5 - 4 \text{ м}^2/\text{г}$), что дало возможность сравнивать их свойства.

После проведения каталитических испытаний нами было установлено, что в тройной системе сложные оксиды со структурами розианита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ обладали значительно более высокой активностью. Этот результат указывает на значительное влияние кристаллической структуры антимонатов на каталитическую активность.

Искровое плазменное спекание керамических матриц на основе силиката кальция, полученного из отходов производства борной кислоты для иммобилизации Со-60

Расторгуев В.Л.¹, Иванов Н.П.¹, Зернов Я.Г.¹, Писарев С.М.¹, Мармаза П.А.¹, Ярусова С.Б.²

¹Институт наукоемких технологий и передовых материалов,
Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия
²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, 690022, Владивосток, Россия
rastorguev.vl@dvfu.ru

С развитием ядерной энергетики растёт число опасных отходов, утилизация которых является сложным процессом, поэтому разработка методов и материалов для их утилизации крайне актуальна. Керамические матрицы на данный момент являются одним из наиболее перспективных материалов для иммобилизации таких радионуклидов как $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{60}Co . Согласно требованиям ГОСТ Р 50926-96 матричные композиции должны обладать высокой химической и радиационной устойчивостью, а также механической прочностью. В данной работе предложено использование керамических матриц, полученных путём искрового плазменного спекания (ИПС) силиката кальция, получаемого из отходов производства борной кислоты – борогипса.

Синтезированный силикат кальция обладает сорбционной емкостью по отношению к ионам кобальта $Q(\text{Co}^{2+}) = 3 \text{ ммоль/г}$. Керамические матрицы, полученные в данной работе из силиката кальция с помощью ИПС, показали высокую гидролитическую устойчивость.

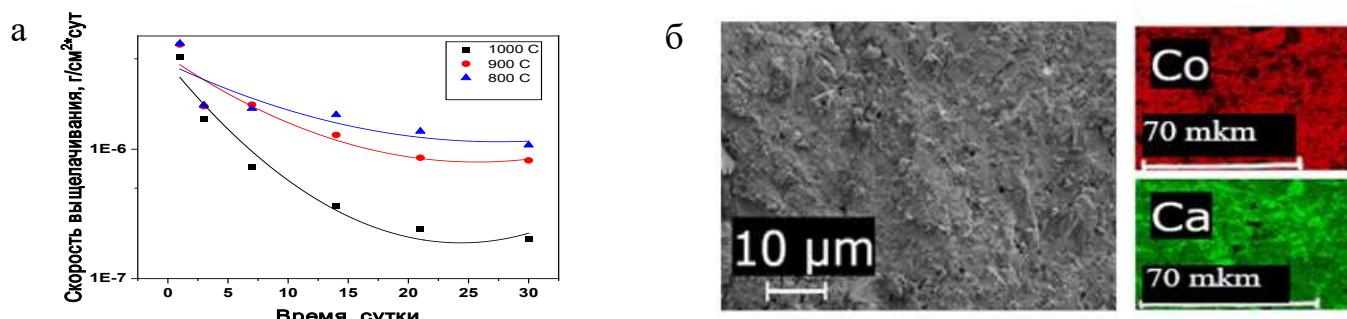


Рис.1. Скорость выщелачивания Co^{2+} из керамических матриц на основе CaSiO_3 , полученного из отходов гидротермальным методом (а), и РЭМ-ЭДС изображения Со-насыщенного и консолидированного при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (б)

Оптимальной температурой искрового плазменного спекания является $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при данной температуре достигается наибольшая гидролитическая устойчивость (рис. 1а) и гомогенная морфология поверхности (рис. 1б).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов адаптивных для ядерных и радиационных технологий».

Синтез наноразмерных оксидов состава $TiO_2:xEu$ (где $x=0-10$ ат.%)

с применением в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов

Рахимова З.И.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия
zar1406@mail.ru

Диоксид титана уже давно вызывает значительный интерес исследователей благодаря своим полезным свойствам, обеспечивающим широкий круг его потенциальных применений, таких как газовая сенсорика, фотокатализ и самоочищающиеся ткани, солнечные элементы, электрохромные устройства и т.д.. При допировании различными элементами (в первую очередь РЗЭ) диоксид титана перспективен и в других областях, таких, как фотолюминесценция. Выбор прекурсора при получении TiO_2 определяет используемый метод синтеза, особенности его протекания и свойства конечного продукта. Перспективными прекурсорами нам представляются алкоксоацетилацетонаты металлов, которые могут применяться при золь-гель и гидротермальном синтезах оксидов [1,2]. Таким образом, целью данного исследования являлось изучение процесса синтеза оксидов состава $TiO_2:xEu$ ($x=0-10$ ат.%) из алкоксоацетилацетонатов металлов при совмещении золь-гель и гидротермальной технологий, получения пленок данных оксидов гидротермальным методом и с применением микроплоттерной печати.

На первом этапе были изучены процессы гидролиза и поликонденсации смеси алкоксоацетилацетонатов титана и европия с применением ротационной вискозиметрии. Далее проводилась гидротермальная обработка полученных дисперсных систем, после чего образовавшиеся порошки были изучены методами РФА, ИК-спектроскопии, РЭМ, ПЭМ, ТГА/ДСК. На основе данных порошков были приготовлены функциональные чернила на основе терpineола, использовавшиеся затем для нанесения планарных оксидных структур состава $TiO_2:xEu$ ($x = 0-10$ ат.%) методом микроплоттерной печати. Также были выращены пленки при помощи гидротермальной обработки растворов прекурсоров. Полученные обоими способами пленки были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа: ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, РЭМ, АСМ и КР-спектроскопии.

- [1] Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. “Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived $(In_2O_3-10\%SnO_2)/V_2O_5$ films”, *Colloids and Interface Science Communications*, 2021, V. 43, p. 100452, DOI:10.1016/j.colcom.2021.100452;
- [2] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y., Pozharnitskaya V.M., Simonenko E.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. “Pen Plotter Printing of MnOx Thin Films Using Manganese Alkoxoacetylacetone”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, V. 66, № 9, pp. 1416-1424, DOI: 10.1134/S0036023621090138.

Оптимизация метода синтеза наноразмерного селена, стабилизированного желатином

Рехман З.А., Блинова А.А., Блинов А.В., Филиппов Д.Д., Назаретова Е.Д.

*Кафедра физики и технологии наноструктур и материалов,
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
zafrehman1027@gmail.com*

Селен является эссенциальным (жизненно необходимым) микроэлементом [1]. Он поддерживает работу иммунной системы, щитовидной железы, входит в состав многих ферментов (глутатионпероксидазы). Селен - это сильный антиоксидант, который предотвращает окисление свободных радикалов в организме человека [2].

Наноразмерная форма селена, ввиду меньшей токсичности и большей биодоступности, является актуальным объектом исследований. Селенсодержащие наноразмерные системы применяются в качестве пищевой добавки в продукты питания, в парфюмерно-косметической промышленности и медицине [3].

Целью данного исследования является процесс оптимизации синтеза наночастиц селена, стабилизированных желатином.

Синтез наночастиц селена осуществляли методом химического восстановления в водной среде. Для определения оптимальных параметров синтеза формировали матрицу планирования и проводили многофакторный эксперимент. В качестве входных параметров использовали концентрации стабилизатора, восстановителя и прекурсора, а выходным параметром являлся средний гидродинамический радиус. Исследование размера частиц проводили методом фотонно-корреляционной спектроскопии на приборе PhotocorComplex (ООО «Антекс-97», Российская Федерация).

Анализ полученных данных показал, что оптимальным радиусом (62 нм) обладает образец, с входными параметрами: С (прекурсора) = 0,23 моль/л, ω (желатина) = 0,5 %, С (восстановителя) = 2,1 моль/л.

Далее планируется исследование данного образца на коллоидную стабильность с помощью изменения активной кислотности среды и ионной силы раствора.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120,
<https://rscf.ru/en/project/23-16-00120/>.*

[1] Kurokawa S., Berry M. J. Selenium. Role of the essential metalloid in health //Interrelations between essential metal ions and human diseases. – 2013. – С. 499-534..

[2] Golubkina N., Kharchenko V., Caruso G. Selenium: Prospects of functional food production with high antioxidant activity //Plant Antioxidants and Health. – Cham : Springer International Publishing, 2022. – С. 149-175.

[3] Garza-García J. J. O. et al. The role of selenium nanoparticles in agriculture and food technology //Biological Trace Element Research. – 2021. – С. 1-21.

Катализаторы на основе СВС-высокоэнтропийных сплавов для процессов гидрирования CO₂ и глубокого окисления CO и углеводородов

**Ромазева К.А., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Быстрова И.М., Икорников Д.М.,
Санин В.Н., Борщ В.Н.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерзанова Российской академии наук (ИСМАН), ул. Академика Осипьяна, д.8, г. Черноголовка, Московская область
xenia_romazeva@ism.ac.ru*

Гидрирование CO₂, также как и глубокое окисление CO и углеводородов, являются важными процессами с точки зрения экологии [1]. Гидрирование CO₂ позволяет конвертировать углекислый газ в полезные химические соединения, которые могут быть использованы в химической промышленности. Глубокое окисление CO и углеводородов в техногенных выбросах нацелено на предотвращение выбросов углерода в атмосферу и минимизацию их негативного воздействия на окружающую среду. Оба этих подхода предлагают перспективные возможности для более экологически чистого производства и сокращения выбросов парниковых газов.

Исследуемые в работе катализаторы были разработаны на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), содержащих не менее 5 металлов в эквивалентных концентрациях с добавками алюминия, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. Синтезированные ВЭС выщелачивали 20 % раствором NaOH с целью удаления алюминия, повышения удельной поверхности и формирования поверхностнойnanoструктуры, промывали и стабилизовали в 10 % растворе H₂O₂. Были проведены физико-химические исследования катализаторов и прекурсоров методами РФА, СЭМ с ЭДА-приставкой и методом БЭТ.

Полученные катализаторы с общим составом FeCoNiCuCr(+M), где M - Mn, Re и Ce, были испытаны в реакциях гидрирования CO₂ и глубокого окисления пропана и CO. Продуктами реакции гидрирования CO₂ являются метан, CO и вода. Наибольшую конверсию CO₂ и выход метана демонстрирует катализатор FeCoNiCuCr ($x_{400}=42,5\%$ при селективности 66% по метану при 400°C). Катализаторы FeCoNiCuCr(+M) в реакциях глубокого окисления CO и пропана проявляют достаточно высокую активность. Окисление CO начинается при температуре выше 150°C и 100% конверсии достигается при 300°C на лучших образцах. Реакция окисления пропана начинается после 250°C и его конверсия при температуре 450 °C превышает 95% для всех катализаторов.

- [1]. Bazhenov S., et. al, Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia. Sustainable. Mat. and Technologies, Vol. 33, 2022, e00452 Doi 10.1016/j.susmat.2022.e00452
[2]. Pugacheva E., et al. Influence of Magnetic Fields Assisted for Preparation of Ferromagnetic Mono– and Bi–Metallic Co and Co–V SHS Catalysts on Their Activity in Deep Oxidation and Hydrogenation of CO₂/Metals. 2022. Vol. 12. P.166. Doi:10.3390/met12010166

Синтез и изучение свойств феррита $ZnFe_2O_4$ для использования в качестве электродного материала в технологии выделения водорода

Сероштан А.И.¹, Иванов Н.П.¹, Мармаза П.А.¹, Шичалин О.О.²

¹Лаборатория Ядерных Технологий ИНТИПМ, Дальневосточный Федеральный университет, Владивосток, Россия

²Сахалинский Государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия
seroshtan.ai@dvfu.ru

Развитие водородной энергетики требует создания эффективных и экологичных электродных материалов. Платина, несмотря на превосходные катализитические свойства, ограничена в применении из-за высокой стоимости и малой распространенности. Соединения переходных металлов, в частности ферриты шпинели $ZnFe_2O_4$, рассматриваются как кандидаты для производства электрокатализаторов в реакции выделения водорода (РВВ).

В работе исследованы характеристические свойства шпинели $ZnFe_2O_4$, полученной тремя методами синтеза материала: механохимический, золь-гель, соосаждение. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) свидетельствуют о наличии нормальной и обращенной шпинелей в структуре образцов, полученных механохимическим и золь-гель синтезами; данный факт может снижать показатели электрохимических характеристик (*i*; *C*) материала в РВВ.

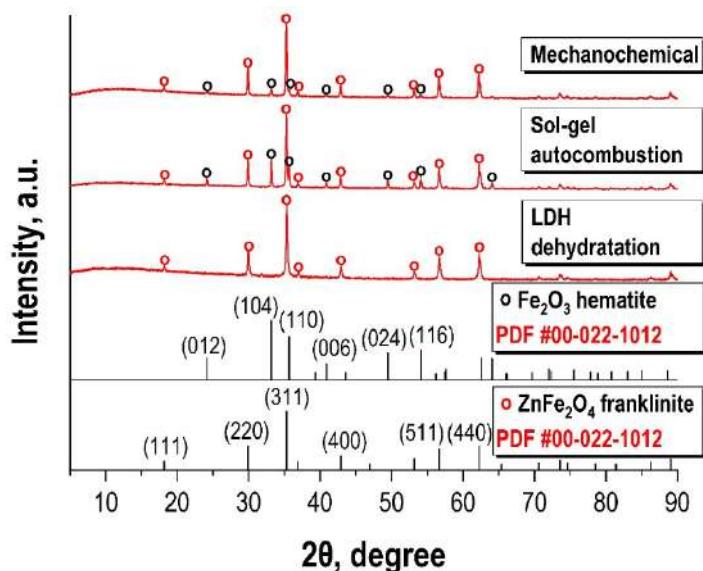


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных механохимически (mechanochemical), золь-гель методом (sol-gel autocombustion) и соосаждением (LDH dehydration)

Полученные данные позволяют предполагать превосходные электрохимические характеристики для образцов методики соосаждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001

Синтез иерархически организованных наноструктур NiCo_2O_4 и их применение для формирования миниатюрных гибких суперконденсаторов

Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Е.П.

*Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН
egorova.offver@gmail.com*

Разработка гибких, компактных, портативных устройств микроэлектроники, в том числе носящей, требует создания эффективных гибких систем хранения электроэнергии. На сегодняшний день с этой точки зрения перспективными являются суперконденсаторы, демонстрирующие более высокие значения плотности мощности по сравнению с аккумуляторами, повышенную скорость заряда-разряда, длительный срок эксплуатации [1]. Среди перспективных материалов для создания электродов суперконденсаторов можно выделить оксиды переходных металлов сложного состава, в частности соединения со структурой шпинели с общей формулой AB_2O_4 , характеризующиеся высокими значениями удельной ёмкости, а также высокой электрохимической активностью [2]. При этом получение иерархически организованных наноструктур при создании материалов для современных устройств накопления и хранения энергии даёт возможность дополнительно улучшить их рабочие характеристики. Одним из наиболее перспективных и востребованных методов в данном контексте является гидротермальный синтез, дающий возможность формировать наиболее широкий спектр различных вариантов морфологии. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса гидротермального синтеза анизотропных электродных наноструктур состава NiCo_2O_4 и установление влияния степени их иерархической организации на электрохимические характеристики миниатюрных гибких суперконденсаторов планарного типа, формируемых методом микроплоттерной печати. Был изучен процесс гидротермального синтеза оксида состава NiCo_2O_4 при варьировании температуры (140, 160 и 180°C) и длительности процесса (1 и 6 ч), концентрации металлов (0,005; 0,050 и 0,100 моль/л), а также скорости нагревания реакционной системы (0,5 и 1,5°/мин). Разработаны методики микроплоттерной печати токовых коллекторов и иерархически организованных электродов планарного типа состава NiCo_2O_4 в виде встречно-штыревых планарных структур (с различной шириной зазора), а также слоя гель-полимерного электролита на их поверхности. Показана взаимосвязь между электрохимическими характеристиками сформированных планарных ячеек суперконденсаторов и характером микроструктуры иерархически организованных электродов состава NiCo_2O_4 , состоящих из оксидных наночастиц различной геометрии и дисперсности.

[1] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph.Yu. et al. Current trends and promising electrode materials in micro-supercapacitor printing // Materials. 2023. Vol. 16. 6133.

[2] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph.Yu. et al. Microplotter printing of a miniature flexible supercapacitor electrode based on hierarchically organized NiCo_2O_4 nanostructures // Materials. 2023. Vol. 16. 4202.

Наночастицы диоксида олова различной формы в эффективном удаление синтетических красителей в сточных водах

***Скрипкин Е.В., Подурец А.А., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Булатов А.В.,
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.***

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
skripkin.053@gmail.com*

Рост объемов промышленных и городских сточных вод актуализирует проблему их очистки для современной прикладной науки. Синтетические красители – массово используемые органические соединения, которые при осуществлении технологического процесса попадают в сточные воды и, ввиду своей токсичности и мутагенности, ухудшают их экологическое состояние. Кроме того, стабильность красящих соединений позволяет им без комплексной очистки длительное время оставаться в окружающей среде, сохраняя свое негативное влияние. Решением этой проблемы может послужить применение энергоэффективных систем с использованием технологии фотокатализа, основанной на быстром разложении органического субстрата, которое обусловлено активными формами кислорода, формирующимися при взаимодействии света с полупроводниковыми наночастицами в водной среде. Диоксид олова является перспективным фотокатализатором, проявляющим выраженную активность под ультрафиолетовым излучением, что отвечает используемым сейчас схемам очистки сточных вод.

С использованием специально разработанных процедур синтеза методом осаждения нами получены сферические наночастицы SnO_2 с размерами менее 5 нм с различными структурными параметрами (параметры элементарной ячейки, количество кислородных вакансий и дефектов). Проведена их комплексная характеризация, в том числе расчетными методами, установлена взаимосвязь «условия синтеза – структурные параметры». Тестирование фотокаталитической активности образцов проведено с использованием модельного синтетического красителя метиленового голубого (МВ) под действием УФ излучения в течение 7 минут. С оптимальным образцом изучены деградация используемых в промышленности органических красителей, как метиленовый голубой (96%), метиленовый фиолетовый (86%), хромовый темно-синий (27%) и родамин В (98%). Обнаруженное различие в коэффициентах деградации обусловлено различным характером взаимодействия краситель–поверхность наночастицы.

Для наилучшего образца была проведена гидротермальная обработка (ГТО) в течении 6 часов с получением стержнеобразных частиц для изучения процессов ориентированного присоединения. Фотокаталитическая активность наночастиц после ГТО составила 75% в системе с красителем МВ.

Автор благодарит ресурсные центры «Оптические и лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00408.

Зависимость спектральных свойств и параметров керамических образцов состава GYAGG:Tb,Ce от соотношения редкоземельных элементов

Смылова В.Г., Карпюк П.В., Лелекова Д.Е.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
smyslovavg@gmail.com

Неорганические соединения в виде сложных оксидов со структурой граната состава $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ (GYAGG), активированные ионами РЗЭ, в зависимости от типа и количества атомов-активаторов могут обладать различными свойствами [1]. Керамическая форма материала позволяет варьировать состав в широких пределах, в том числе и введением нескольких активаторов в матрицу керамического образца, а также применять стереолитографические методы для получения нестандартных форм.

Цель работы состояла в получении образцов керамики GYAGG, легированной ионами Ce и Tb в различных соотношениях и исследовании их люминесцентных и сцинтиляционных свойств. Получение керамических образцов – многостадийный процесс, состоящий из этапов синтеза осадка методом обратного осаждения [2] из смесевого азотнокислого раствора, обработки смешанного оксидного порошка и получения керамических образцов посредством спекания [3].

Относительная плотность для всех образцов, полученных спеканием на воздухе, составляет более 99%. С увеличением содержания Ce^{3+} возрастал показатель эффективного времени высвечивания, что выражено в следующих значениях: Tb = 0,05, Ce = 0,001 – 1303 нс, Tb = 0,1, Ce = 0,05 – 1130 нс. Содопирирование состава с церием ионами тербия позволяет увеличить интегральный световой выход сцинтиляции с 50 фот./кэВ до 90 фот./кэВ с применением спекания в атмосфере кислорода, материал по данным показателям не уступает коммерческим сцинтилляторам. Полное пропускание (550 нм) после спекания на воздухе имеет наибольшее значение для Ce = 0,01 ф.е. вне зависимости от количества тербия внутри каждой из линеек, однако соотношение Tb = 0,1, Ce = 0,01 является оптимальным по совокупности показателей световогохода и эффективного времени затухания.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП

«Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации (соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023).

[1] Retivov V. et al. Compositionally disordered crystalline compounds for next generation of radiation detectors //*Nanomaterials*. – 2022. – Т. 12. – №. 23. – С. 4295.

[2] Kuznetsova D. et al. Tailoring of the Gd–Y–Lu ratio in quintuple $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$: Ce ceramics for better scintillation properties //*Journal of Applied Physics*. – 2022. – Т. 132. – №. 20.

[3] Karpyuk P. et al. Effect of Sintering Additives on the Sintering and Spectral-Luminescent Characteristics of Quaternary GYAGG: Ce Scintillation Ceramics //*Journal of Electronic Materials*. – 2022. – Т. 51. – №. 11. – С. 6481-6491.

Наночастицы со структурой перовскита: синтез, анализ и особенности оптических свойств

Сон А.Г.^{1,2}, Гущина В.А.^{1,2}, Александров А.Е.³, Тамеев А.Р.³, Козюхин С.А.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, ИОНХ РАН, г. Москва, Россия.*

²*Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия
sonsacha@gmail.com*

Наноструктуры перовскита – класс полупроводниковых материалов с общей формулой ABX_3 , характеризующиеся уникальными оптическими и электронными свойствами такими как высокие значения квантового выхода люминесценции, низкие величины энергии связи экситонов, возможность настройки ширины запрещенной зоны путем изменения химического состава и размера наноструктур, и т. д [1]. Интерес к перовскитам связан с перспективами их использования в качестве материала для создания элементов высокоэффективных солнечных батарей, светодиодов, активных сред для генерации лазерного излучения, а также материала для создания источников неклассического излучения [2].

В работе синтезированы и изучены оптические свойства наночастиц со структурой перовскита состава $CsBX_3$ и Cs_4BX_6 ($B = Pb, Mn$; $X = Cl, Br$), а также тонкопленочных структур на их основе. Структура, размер и форма полученных наночастиц исследованы методами растровой просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. В ходе исследований наблюдалась изменения размера, формы и значений параметров элементарной ячейки в зависимости от состава наночастиц. Соотношение химических элементов в коллоидных растворах контролировалось с помощью метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Оптические свойства полученных образцов исследованы методами электронной спектроскопии и флуоресцентного анализа. На основании полученных результатов экспериментально определены коэффициенты поглощения коллоидных растворов перовскитных наночастиц. Коллоидные растворы $CsBX_3$ обладают яркой люминесценцией в интервале длин волн от 420 до 520 нм с шириной спектральной линии не более 20 нм, тогда как Cs_4PbBr_6 не проявляет эмиссионных свойств в ультрафиолетовой и видимой частях спектрального диапазона. Также в исследовании были рассчитаны такие параметры как значения энергий хвоста Урбаха и оптическая ширина запрещенной зоны. Установлено, что изменение химического состава перовскитных частиц, в частности, анионное замещение Br на Cl или катионное Pb на Mn способствует увеличению значения оптической ширины запрещенной зоны, что напрямую влияет на изменение эмиссионных свойств материала. Численное значение энергии хвоста Урбаха Cs_4PbBr_6 превышает значение данного параметра для состава $CsPbBr_3$, что указывает на наличие большего числа дефектных состояний в запрещенной зоне. Расчет данных параметров дает важную информацию об оптических свойствах перовскита, что в свою очередь поможет оценить возможность оптического усиления таких материалов.

Данная работа выполнена с помощью оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Москва, Россия при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-19-00884)

[1] Y. He, M. Petryk, Z. Liu, D. Chica, I. Hadar, Ch. Leak, W. Ke, I. Spanopoulos, W. Lin, D. Chung, B. Wessels, Z. He and M. Kanatzidis, Nat. Photonics, 2021, 15, 36–42.

[2] X. Meng, X. Tian, S. Zhang, J. Zhou, Y. Zhang, Z. Liu and W. Chen, Sol. RRL, 2022, 6, 2200280.

Получение плит из материалов на основе MAX-фазы системы Ti-Al-C-(B, Mo, Cr и др.) методом свободного СВС-сжатия

Столин П.А., Бажин П.М., Столин А.М., Чижиков А.П.

Лаб. № 7. Пластического деформирования материалов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

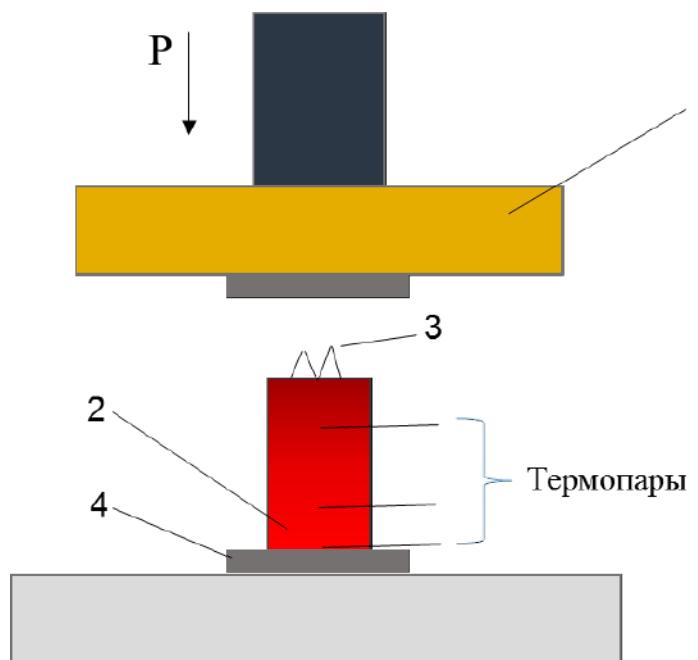
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения

им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), Черноголовка, Россия

jam47@mail.ru

Материалы на основе MAX-фаз тройной системы Ti-Al-C обладают свойствами как металлов, так и керамики: небольшим удельным весом, хорошим комплексом прочностных свойств, рекордными характеристиками длительной прочности, что открывает широкие перспективы для их применения.

Однако, в связи с постоянно возрастающими конструкционными и техническими требованиями к металлическим и керамическим материалам, возникла необходимость в разработке и получении новых металлокерамических соединений и материалов – четверных MAX-фаз на основе Ti-Al-C-(B, Mo, Cr и др.). Такие материалы перспективны для получения различных жаростойких, керамических и тугоплавких изделий, так как ожидается, что они будут обладать улучшенными свойствами по сравнению с тройными соединениями на основе MAX-фаз системы Ti-Al-C.¹



Синтез и исследование свойств твердых растворов на основе CoCr_2S_4 , легированных серебром

Суанов М.Т., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Васильев П.Н.

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН
busheva@igic.ras.ru

Повышенное внимание к тиошинели CoCr_2S_4 , являющейся высокотемпературным ферримагнитным полупроводником n -типа с температурой Кюри $T_c = 223$ К, обусловлено тем, что оно обладает комплексом уникальных свойств, как колоссальное магнитное сопротивление, высокие магнитоэлектрические, магнитооптические и магнитоемкостные параметры [1]. Причем способно образовывать твердые растворы замещения с широким спектром свойств.

Методом твердофазного синтеза были синтезированы образцы твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в интервале $x = 0 - 0.40$ с шагом 0.05 атомных долей.

Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, и определены параметры решетки для всех образцов. При замещении кобальта на серебро получен только один однофазный образец, содержащий 0.05 атомных долей серебра. Он кристаллизуется в кубической структуре $\text{Fd}3m$. Остальные образцы содержали вторую фазу, состав которой определен по данным библиотеки PCPDF как AgCrS_2 .

Построена зависимость параметра решетки от состава, из которой следует, что область существования твердого раствора $\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ не превышает $x=0.05$.

Проведены прецизионные исследования магнитного поведения с целью выявления магнитных фазовых переходов в $\text{Co}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Из графиков температурных зависимостей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле с разной частотой видно, что введение ионов серебра приводит к появлению новых магнитных эффектов. В частности, при температурах порядка 12 градусов наличие пика, сдвигающегося по температуре при увеличении частоты, свидетельствует о переходе образца в фрустрированное состояние по типу спинового стекла. Также на зависимостях появляется эффект около 120 К, и пик ферримагнитного перехода при 214 К.

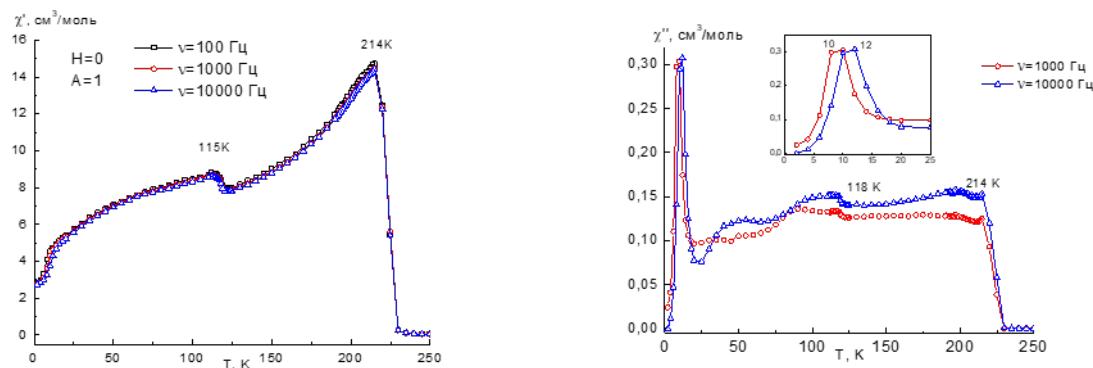


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле для $\text{Co}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Таким образом, изоморфное разбавление исходного магнетика приводит к возникновению неоднородного магнитного состояния и образованию новых магнитных фаз типа спинового стекла.

[1] K. Dey, A. Indra, A. Karmakar, S. Giri. Multicaloric effect in multiferroic sulphide spinel MCr_2S_4 ($\text{M} = \text{Fe} & \text{Co}$) / Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 498. P. 166090.

Сенсибилизированные органическими красителями солнечные элементы. Создание. Модификация. Перспективы.

Текшина Е.В.¹, Степарук А.С.², Крупанова Д.А.³, Аверочкин Е.П.³, Шулейко Д.В.⁴,
Емец В.В.⁵, Козюхин С.А.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Курнакова, ИОНХ РАН, Москва, Россия*

²*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, ИОС УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

³*Национальный исследовательский университет электронной технологии МИЭТ, Зеленоград*

⁴*Московский государственный университет, Москва, Россия*

⁵*Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия.
ekaterina3141@mail.ru*

Солнечные элементы (СЭ) устройства, используемые для преобразования энергии солнечного света в электричество, в их создании ключевую роль играют полупроводниковые органические и неорганические функциональные материалы [1]. Сенсибилизированные красителем солнечные элементы (СКСЭ), выделяют в отдельный класс, особый интерес к которому связан с низкой стоимостью производства, длительным сроком службы, возможностью работы при слабом или искусственном освещении, полупрозрачностью и механической прочностью [2]. Сочетание этих свойств и возможность обеспечить формирование разнообразных цветовых решений позволяют СКСЭ быть применимыми в качестве автономного или дополнительного питания в архитектурно-интегрированных фотovoltaических системах [3] и портативной электронике, в том числе поддерживающей концепцию «интернет вещей» [4-5].

В работе представлены создание СКСЭ и тестирование новых органических красителей в этих устройствах, на основании результатов осуществляется молекулярный дизайн красителей с целью улучшить характеристики итоговых СКСЭ. Рассмотрены методы модификации функциональных слоев СКСЭ для улучшения эффективности и оптимизации конструкционных особенностей.

В ходе исследований были разработаны, синтезированы и изучены свойства новых органических красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола, в том числе серия безметальных D-п-А красителей, обладающих тиено[3,2-*b*]индольным ядром, электронодонорной частью и 2-цианоакриловой кислотой и 5-(метилен)барбитуровой кислотой в виде акцепторно-якорной части. Красители были исследованы в полностью собранных работающих СКСЭ, соединения IS 1-5 показали значения эффективности преобразования мощности (КПД) в диапазоне 2,25–3,02. На основе полученных результатов была синтезирована новая серия красителей, благодаря которой была достигнута максимальная эффективность 4,41%.

Была выполнена работа по модификации активного полупроводникового слоя в СКСЭ. Получены кристаллические полупроводниковые функциональные слои на гибких полимерных подложках.

Сборка проводилась вне особо чистых помещений и без применения боксов с инертной атмосферой или установок вакуумной техники, что в значительной степени удешевляет технологию и понижает себестоимость солнечного элемента.

- [1] L. Fraas, L. Partain (eds.), Solar Cells and Their Applications, 2nd edn. (Wiley, Chichester, 2010)
- [2] <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109227>
- [3] Szindler M., et al. (2021). Dye-Sensitized Solar Cell for Building-Integrated Photovoltaic (BIPV) // Applications. Materials, 14(13). <https://doi.org/10.3390/ma14133743>
- [4] Kim J.-H., et al. (2020). Energy Generation Performance of Window-Type Dye-Sensitized Solar Cells by Color and Transmittance // Sustainability, 12, 8961. <https://doi.org/10.3390/su12218961>
- [5] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X20307611>

Получение ГКР-активных субстратов на основе аэрогелей хитозана, модифицированных наночастицами серебра

Труфанова Э.А.^{1, 2}, Котцов С.Ю.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
evelinatrufanova@yandex.ru

В настоящее время особый интерес представляет получение композитов хитозана с наночастицами серебра (AgNPs), благодаря высокому химическому сродству аминогрупп биополимера к серебру. Однако, в литературе практически отсутствуют данные о получении эффективных субстратов для ГКР-спектроскопии ГКР на основе аэрогелей хитозана, модифицированного наночастицами благородных металлов.

В данной работе были получены композитные ГКР-субстраты, характеризующиеся объемной пористостью до 92 %, скелетной плотностью от 1.6 г/см³ и удельной поверхностью до 197 м²/г. Дифрактограммы порошков полученных образцов содержали рефлексы кубической модификации серебра. Наличие плазмонного резонанса подтверждено данными УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Концентрация серебра в композитных аэрогелях составила 47-127 мг/г. Химическое связывание наночастиц серебра с хитозаном констатировано данными ИК-спектроскопии (сдвиг деформационных N-H и валентных C=O колебаний в коротковолновую область на 10-40 см⁻¹). Композитные аэрогели на основе хитозана, модифицированного наночастицами серебра, продемонстрировали эффект усиления комбинационного рассеяния для Родамина 6G, обеспечивая возможность обнаружения данного аналита в концентрации до 10⁻⁶ моль/л с КУ₁₅₁₂ > 3.3 * 10⁶.

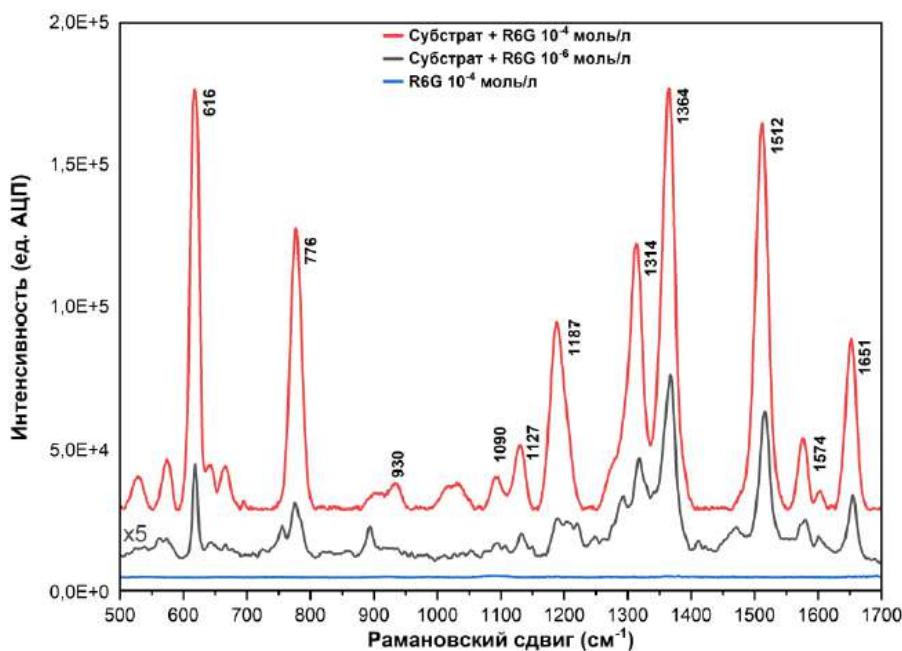


Рис. 1. ГКР-спектр Родамина 6G с использованием лучшего образца в качестве субстрата

Исследование влияния добавок ZnO и Na₂SiO₃ на спекание и физико-механические свойства композиционных керамических материалов на основе системы ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃

Уткин Д.А., Оболкина Т.О., Смирнов С.В., Донская Н.О.

*Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
dimaytikin@bk.ru*

Композиционные материалы на основе системы ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ перспективны для применения в широком спектре областей за счет низкой химической активности, биологической инертности, износостойкости и высокой прочности при изгибе.

Введение в композиционную керамику оксидных добавок выгодно за счет снижения температуры спекания без ущерба для прочности, плотности и пористости спеченного материала, что обеспечивает более мелкий размер зерен и совместимость добавок с данным композитом и его составляющими (как с Al₂O₃, так и с ZrO₂) [1].

Целью данной работы является отработка технологии получения композиционного керамического материала ZrO₂ (стабилизированного 2,5 мол.% Y₂O₃), содержащего 5,0 масс.% Al₂O₃ (2.5Y-TZP-5Al₂O₃) и исследование фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств в зависимости от режима механоактивации и содержания комплексной добавки ZnO-Na₂SiO₃.

В ходе работы были проведены исследования рентгенофазового анализа (РФА), площади удельной поверхности методом Бруннауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ), микроструктуры методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), открытой пористости методом гидростатического взвешивания и прочности при трехточечном изгибе.

Комплексная добавка вводилась в систему методом импрегнации [2]. Результаты исследований показали, что применение механоактивации и введение добавки ZnO-Na₂SiO₃ в количестве 7 масс.% позволяет снизить температуру спекания изделий до 1350 °C, получить малое значение открытой пористости (0,2%) и сохранить прочность на изгиб в размере 515 МПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания №075-00320-24-00

[1] Y. Sui, L. Han, Y. Jian. Effect of Ta₂O₅ addition on the microstructure and mechanical properties of TiO₂-added yttria-stabilized zirconia-toughened alumina (ZTA) composites // Ceramics international. – 2018. – V. 44. – № 12. – pp. 14811-14816.

[2] Cerium sulfate doped ZrO₂ as a solid acid catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers: Influence of Bronsted acidity on the catalytic activity and product selectivity / Dumpalapally M., Boggala S., Nappuni S.V. // Chemical engineering science. – 2023. – V. 278. – p. 922.

Коллоидные растворы CeO₂, стабилизированные L-яблочной кислотой: пероксидазоподобная и антиоксидантная активность

Филиппова А.Д.¹, Созарукова М.М.¹, Баранчиков А.Е.¹, Иванов В.К.¹

*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
arifilippova@yandex.ru*

Нарушение окислительно-восстановительного гомеостаза и развитие окислительного стресса рассматривают как одну из причин возникновения нейродегенеративных, сердечно-сосудистых и аутоиммунных заболеваний. В связи с этим фармакологическое действие многих терапевтических препаратов основано на поддержании антиоксидантного равновесия в живых организмах. Регулирование окислительно-восстановительного статуса на уровне клеточных органелл возможно с применением неорганических материалов (нанозимов), проявляющих активность, свойственную антиоксидантным ферментам и соединениям с радикал-перехватывающей активностью. На настоящий момент, наиболее многообещающими среди нанозимов является нанокристаллический оксид церия(IV) в виде золей, в том числе стабилизованных биосовместимыми лигандами (лимонная кислота, галловая кислота, аминокислоты). Необходимо отметить, что степень покрытия лиганда на поверхности частиц оказывает существенное влияние на устойчивость коллоидных растворов и физико-химические свойства частиц дисперсной фазы.

В настоящей работе были получены золи диоксида церия, стабилизированные L-яблочной кислотой в различных мольных соотношениях лиганд:CeO₂. По данным рентгенофазового анализа, размер частиц дисперсной фазы золей составил 3-4 нм и остался неизменным при стабилизации L-яблочной кислотой. По результатам динамического рассеяния света было установлено, что характер агрегации частиц CeO₂ зависит от мольного соотношения лиганд:CeO₂. В диапазоне мольных соотношений лиганд:CeO₂ 0.2:1–0.4:1 размер агрегатов уменьшается на порядок. Дальнейшее увеличение мольного соотношения лиганд:CeO₂ до 1:1 не оказывает значительного влияния на характер агрегации CeO₂.

Биокаталитическая активность полученных материалов была исследована с помощью хемилюминесцентного метода в буферном растворе, не содержащем фосфат-ионов (100 мМ раствор Tris-HCl, pH 7.4). Хемилюминесцентный анализ ферментоподобной активности золей диоксида церия по отношению к H₂O₂ показал, что диоксид церия, стабилизированный L-яблочной кислотой проявляет пероксидазоподобную активность. Модификация поверхности частиц CeO₂ малатом приводит к увеличению пероксидазоподобной активности диоксида церия до 4.5 раз. По результатам анализа антиоксидантной активности по отношению к алкилпероксильным радикалам было установлено, что малат-стабилизированные коллоидные растворы CeO₂ обладают антиоксидантными свойствами. Выявлено, что антиоксидантная активность диоксида церия количественно зависит от степени покрытия поверхности частиц CeO₂ L-яблочной кислотой и увеличивается до 40 раз при увеличении мольного соотношения лиганд:CeO₂ от 0:1 до 0.4:1. Количественный анализ показал, что активность 1.1 мМ диоксида церия в 500 раз ниже стандартного антиоксиданта аскорбата натрия.

Силоксановые аэрогели с настраиваемыми свойствами: высокоэффективные амфотерные F-содержащие катализаторы для получения аэрогелей и изучение их структуры

Холодков Д.Н.,^{1,2} Кубрин Г.Е.,^{1,2,3} Арзуманян А.В.^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчукова РАН, Москва, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
dima_holodkov@mail.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к пористым материалам и связан с их применимостью в различных областях науки, медицины и техники. Аэрогели, в частности силоксановые аэрогели (СА), обладают особыми свойствами: (1) высокой удельной площадью поверхности и пористостью при низкой плотности; (2) высокими показателями тепло- и звукоизоляции; (3) оптической прозрачностью; (4) низкой диэлектрической проницаемостью; (5) низким модулем Юнга; (6) термостабильностью и др.

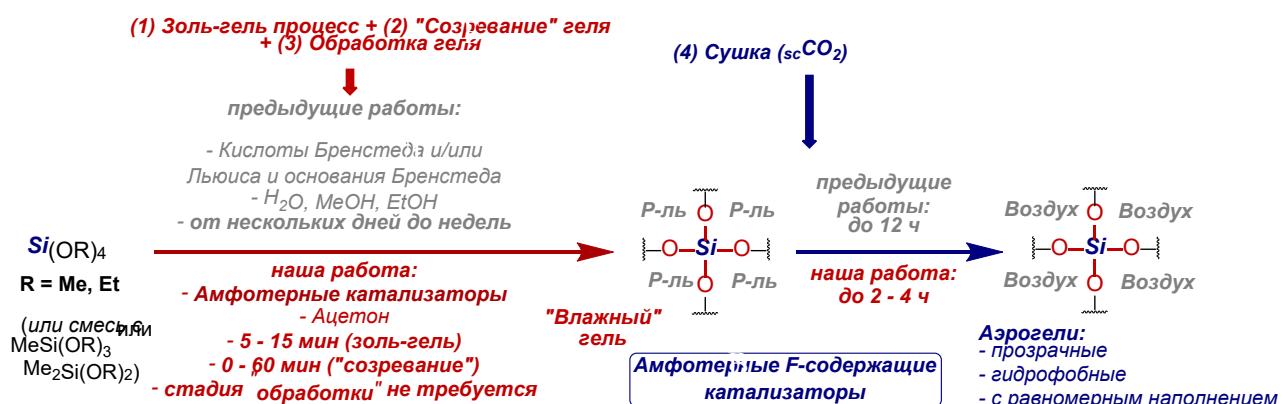


Рис. 1. Схема получения силоксановых аэрогелей

В данной работе представлено решение одной из наиболее фундаментальных и практически важных проблем производства СА, трудоемкости и дороговизны, при этом основное внимание уделяется золь-гель процессу (Рис.1) [1]. Мы предложили высокоэффективные амфотерные F-содержащие катализаторы для получения аэрогелей, которые позволяют сократить стадию образования (влажного) геля до 5 мин, стадию старения геля до 0, при этом стадия обработки геля не требуется [2]. Такой подход позволяет быстро получать как классические непрозрачные и прозрачные СА, так и прозрачные супергидрофобные СА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10172-П.

[1] Kholodkov D.N. et al, Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF₃-Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure // Macromol. – 2021. – V. 54. – 1961–1975.

[2] Арзуманян А.В., Холодков Д.Н., Кубрин Г.Е. – Способ получения аэрогелей на SiO₂-основе – Патент RU2023128986

Смешанные фосфаты ниobia-ванадия как анодные материалы для метал-ионных батарей

Черкащенко И.Р.^{1,2}

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия.

²Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
ilia.cherkashchenko@skoltech.ru

Бурное развитие электротранспорта и систем хранения энергии повышает требования к мощностным характеристикам материалов и их безопасности. Ниобий-содержащие соединения привлекают внимание научных групп по всему миру из-за их способности к многоэлектронным реакциям, что позволяет достигать высоких значений емкости [1]. Близкие к 100% значения начальной кулоновской эффективности, способность к работе при высоких плотностях тока и безопасность являются основными преимуществами ниобий-содержащих материалов перед углеродными. Согласно расчётом, окисительно-восстановительный потенциал пары $V^{3+/2+}$ расположен между таковым для пар $Nb^{5+/4+}$ и $Nb^{4+/3+}$ [2], это позволит реализовать трёхэлектронный процесс в области низких потенциалов. Цель данной работы – исследование многоэлектронных процессов в смешанных фосфатах ниobia-ванадия с NASICON-подобными структурами.

$LiNbV(PO_4)_3$ (*Pbcn*, Anti-NASICON) и $NaNbV(PO_4)_3$ (*R-3c*, NASICON) были синтезированы золь-гель методом, параметры элементарных ячеек согласуются с литературными данными [3]. Исследования материалов проводились в Li- и Na- полужачайках. *Operando*-XANES измерения подтвердили степень окисления Nb в исходных соединениях - +5, а сдвиг К-линии Nb в процессе интеркаляции доказывает восстановление ниobia глубже, чем Nb^{+4} . Величина емкости близка к теоретической, что позволяет сделать предположение о интеркаляции трёх катионов щелочного металла в области низких потенциалов. Согласно данным *operando*-рентгеновской дифракции для $NaNbV(PO_4)_3$ и $LiNbV(PO_4)_3$ характерен однофазный механизм интеркаляции. $LiNbV(PO_4)_3$ является первым примером фосфата со структурой Anti-NASICON, для которого наблюдается обратимая электрохимическая активность в Na-полужачайке. $NaNbV(PO_4)_3$ демонстрирует удержание скорости вплоть до 10C (более 80% теоретической емкости) и хорошую циклическую устойчивость (падение менее 7% после 100 циклов) [4], что позволяет рассматривать его в качестве анодного материала для высокомощных натрий-ионных батарей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-23-13-00071

- [1] Yang, Yang, Zhao, *Advanced Science*, 8 (2021) 2004855.
- [2] Padhi, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 2581.
- [3] Rangan, Gopalakrishnan, *Journal of Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 1969-1972.
- [4] Khasanova, N. R., Panin, R. V., Cherkashchenko, I. R., Zakharkin, M. V., Novichkov, D. A., Antipov, E. V., *ACS Applied Materials & Interfaces*. 15 (2023) 30272–30280.

Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства **Mn₂Ga₂S₅**: ван-дер-ваальсовый сульфид для атомарно-тонких наноматериалов

Черноухов И.В.^{1,2}, **Верченко В.Ю.**², **Богач А.В.**³, **Чередниченко К.А.**⁴, **Шевельков А.В.**²

¹*Факультет наук о материалах МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия*

²*Химический факультет МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия*

³*Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия*

⁴*Кафедра физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. Губкина, Москва, Россия*

chernoukhovivan@yandex.ru

Слоистые соединения обладают интересными физическими свойствами, которыми можно управлять в широких пределах с помощью разных подходов, в том числе путем модификации химического состава. Например, ширину запрещенной зоны или тип магнитного упорядочения можно изменить за счет модификации зонной структуры рассматриваемого соединения. Активное образование слоистых соединений наблюдается в халькогенидных (S, Se, Te) системах, где атомы халькогена зачастую формируют гексагональные плотноупакованные слои. При этом, ван-дер-ваальсовые связи образуются между слоями анионов с вакантными пустотами. Это позволяет выполнять «направленную» эксфолиацию вдоль плоскостей, разделенных ван-дер-ваальсовыми промежутками. В данной работе представлен синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства слоистого сульфида Mn₂Ga₂S₅.

В ходе работы были синтезированы поликристаллические и монокристалльные образцы Mn₂Ga₂S₅, а также наноматериалы. Уточнение кристаллической структуры и изучение химической стабильности производились по данным порошковой рентгеновской дифракции. Состав был подтвержден энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Магнитные свойства исследованы на магнитометре типа MPMS-XL5 SQUID. На основе Mn₂Ga₂S₅ были получены двумерные наноматериалы за счет ультразвуковой эксфолиации в неполярном растворителе. Исследование наноматериалов выполнено методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и атомно-силовой микроскопии.

Соединение Mn₂Ga₂S₅ является слоистым и изоструктурно Mg₂Al₂Se₅. Заселенность катионных позиций смешанная и катионы Mn преимущественно занимают октаэдрические пустоты (80%). Данное соединение является химически стабильным. Магнитные измерения показывают, что это антиферромагнетик с температурой Нееля 13К с сильной магнитной фruстрацией. В ходе механической эксфолиации удалось получить пленки, толщиной в несколько нанометров, а также наносвертки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-10019

Формирование наночастиц золота с уширенным плазмонным резонансом в стеклах системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$

Шахгильян Г.Ю., Атрощенко Г.Н., Ветчинников М.П., Золикова А.А., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
shakhgildian.g.i@muctr.ru

Интерес к стеклам с наночастицами (НЧ) драгоценных металлов обусловлен их потенциалом для создания композитных оптических материалов, способных демонстрировать явления локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) в видимом диапазоне спектра. ЛППР НЧ открывает перспективы для повышения эффективности люминесценции редкоземельных ионов (РЗИ), внедренных в такие стекла, и для разработки на их основе лазерных материалов с улучшенными свойствами. Регулирование спектральных характеристик ЛППР оказывает существенное влияние на сенсибилизацию РЗИ, что делает контроль над этими параметрами ключевым аспектом в исследовании оптических материалов.

В нашем исследовании демонстрируется, что через термическую обработку в стеклах на основе $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавлением золота можно получить полосу ЛППР с шириной более 1000 нм (рис. 1). Было установлено, что регулировка температуры обработки позволяет точно настраивать полосу ЛППР. Исследования показали, что стекло остается аморфным даже после длительной обработки на высоких температурах. Мы обнаружили, что в стеклах формируются НЧ золота размером порядка 5 нм и аморфные зоны фазового разделения (порядка 15 нм).

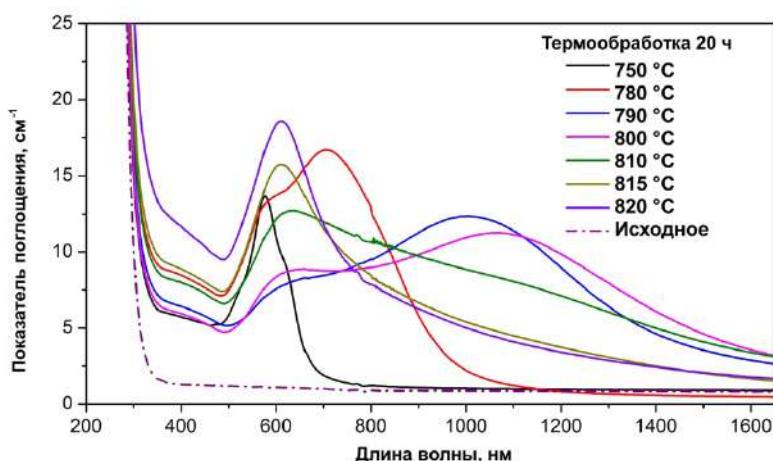


Рис. 1. Спектры поглощения образцов стекла при разных температурах обработки

Предполагается, что ультраширокий спектр ЛППР и его сдвиг в красную область связаны с близким расположением НЧ и их взаимодействием, а также с зонами фазового разделения, препятствующими термодиффузии. При повышении температуры обработки в аморфных зонах начинает формироваться кристаллическая фаза, что ведет к увеличению расстояния между НЧ, сужению полосы ЛППР и ее смещению в синюю область.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00236.

Церийсодержащие твердые растворы $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ для реакции окислительной деструкции кармуазина

Шелепин И.В.¹, Загайнов И.В.², Либерман Е.Ю.¹

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева,

² ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова

ivan.shelepin@yandex.ru

В настоящее время большое внимание привлекают гетерогенные катализаторы на основе сложных оксидов, содержащих редкоземельные и переходные металлы. В качестве объекта исследований выбран диоксид церия из-за наличия редокс-перехода $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, кислородных вакансий и высокой мобильности кислорода в кристаллической решетке. Для повышения каталитической активности CeO_2 проводят допирование ионами d- и f-элементами. Многокомпонентные церийсодержащие твердые растворы являются перспективными катализаторами [1-3].

Синтезированы катализаторы $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Bi}, \text{Ti}, \text{Sn}$) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Проведена характеристика синтезированных катализаторов методами РФА, Рамановская спектроскопия, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, элементный анализ (ICP-MS). Каталитическую активность образцов (масса 0.1г) в реакции окислительной деструкции кармуазина исследовали на фотокатализитической установке с светодиодом 100W 360-365 нм, при температуре 50-60°C и при добавлении 3% пероксида водорода.

Допирование трехвалентными катионами, особенно РЗЭ, с большим ионным радиусом может внести напряжение в решетку CeO_2 , при этом для осуществления компенсации зарядовой нейтральности и нестехиометрии происходит более легкое образование кислородных вакансий, поэтому модификация $\text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ перспективна. Радиусы ионов Ti и Sn меньше, чем у церия, искажая решетку, одновременно олово присутствует в смешанно-валентном состоянии $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, что также приводит к увеличению кислородной емкости и образованию кислородных вакансий. По данным РФА синтезированные порошки твердых растворов имеют кубическую флюоритовую структуру CeO_2 , средний размер кристаллитов составляет 7-8 нм, что согласуется с результатами ПЭМ. Изучена каталитическая активность синтезированных образцов в реакции окисления кармуазина. Установлено, что среди исследованных систем твердый раствор $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ проявляет наиболее высокую степень окислительной деструкции кармуазина.

- [1] Trovarelli A., Fornasiero P. *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd ed., World Scientific Publishing Company, Singapore, 2013.
- [2] I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, Yu.V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, *Appl. Cat. B* 236 (2018) 171-175.
- [3] I.V. Zagaynov et al. Ceria-based solid solutions for environmental application, *IOP conf. ser., Mater. Sci. Eng.* 848 (2020) 012098.

Исследование влияния содержания кремния на характеристики СВС композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Шибаков И.А., Закоржевский В.В.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН
ig.shibakov@yandex.ru*

Использование композиционных порошков (КП) на основе нитрида кремния, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), является перспективным направлением для повышения высокотемпературной прочности нитридкремниевой керамики [1]. Ранее в работах исследовались СВС композиционные порошки состава $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ и соответствующая керамика, было выявлено, что существует большой потенциал повышения уровня высокотемпературной прочности керамики реализация которого, возможна при использовании активаторов спекания на стадии СВС и проведении комплексных работ по оптимизации технологии. Перспективной спекающей добавкой, позволяющей увеличить высокотемпературную прочность керамических материалов на основе нитрида кремния, является оксид иттербия [2, 3]. Целью данной работы являлось изучение влияния содержания кремния на процесс получения СВС композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$, фазовый состав и морфологию частиц продуктов синтеза.

Для синтеза композиционных порошков использовался СВС реактор объемом 30 литров. Рабочее давление процесса составляло 4 МПа. Состав исходной шихты включал следующие компоненты: Si (21, 23, 25 и 27 масс.%), Si_3N_4 , Yb_2O_3 . Оксид иттербия рассчитывался так, что его количество во вторичной фазе составляло 16 масс.%.

Изучено влияние содержание кремния в исходной шихте на фазовый и морфологический состав продуктов синтеза, установлено, что с увеличением содержания кремния температура синтеза возрастает с 1640 °C до 1966 °C вследствие чего содержание альфа фазы нитрида кремния снижается с 85 % до 0 %. Состав вторичных фаз композиции изменяется с ростом температуры горения. При температуре 1810 °C в качестве оксидной фазы присутствует только четвертичный оксинитрид иттербия-кремния ($\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$). Дальнейшее повышение температуры характеризуется снижением пиков оксинитридной фазы в композиции, что может быть связано с образованием бета фазы, которая имеет более высокую интенсивность пиков по сравнению с интенсивностью пиков оксидных фаз. При более низкой температуре порядка 1650 °C, состав вторичных фаз представлен фазами оксинитрида ($\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$), дисиликата ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) и моносиликата кремния (Yb_2SiO_5).

Изучено влияние температуры синтеза на морфологию частиц композиций. Установлено, что при температуре 1640 °C частицы композиции имеют равноосную форму с размером частиц 1–2 мкм. С увеличением температуры горения количество равноосных частиц уменьшается вследствие уменьшения содержания альфа фазы нитрида кремния и увеличения образования бета фазы нитрида кремния, которая имеет характерную структуру, представленную удлиненными столбчатыми зернами.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00085,
<https://rscf.ru/project/24-23-00085/>.*

- [1] Chevykalova L. A., Kelina I. Yu., Mikhal'chik I. L., et al. Ceramic material based on domestic silicon nitride powder prepared by an shs method // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. V. 55, Is. 5. P. 403 – 408.
- [2] Hirosaki N., Okada A. Effect of additive-oxide amount on sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Nd_2O_3 . // Journal of Materials Science. 1992. Vol. 27. P. 3743–3748.
- [3] Nishimura T., Mitomo M., Suematsu H. High temperature strength of silicon nitride ceramics with ytterbium silicon oxynitride // Journal of Materials Research. 1997. Vol. 2. P. 203-209.

Сравнение различных методов термической консолидации цеолита NaY Faujasite для иммобилизации ^{137}Cs в стабильных керамических матрицах

Шичалин О.О., Иванов Н.П., Лембиков А.О., Папынов Е.К.

Департамент ядерных технологий ИТМ ДВФУ
oleg_shich@mail.ru

Для долговременной иммобилизации опасных радионуклидов ^{137}Cs и ^{134}Cs , содержащихся в жидких радиоактивных отходах (ЖРО) оптимальны технологии включения ионов цезия Cs^+ в структуру устойчивых минералоподобных керамических материалов. Алюмосиликат структурного типа NaY faujasite является перспективным материалом, позволяющим производить селективное сорбционное извлечение Cs^+ из ЖРО и последующую иммобилизацию радионуклидов ^{137}Cs и ^{134}Cs . Мировым научным сообществом предложены различные методики термической консолидации керамических материалов: холодное прессование-спекание (ХПС), микроволновое спекание (МВС), горячее изостатическое прессование (ГП), искровое плазменное спекание (ИПС). Целью данной работы является сравнение механической прочности, микротвердости, гидролитической устойчивости, морфологии поверхности, фазового состава и кристаллических параметров керамических матриц на основе насыщенного цезием цеолита NaY, полученных различными методами спекания для выбора оптимального метода иммобилизации опасных радионуклидов ^{137}Cs .

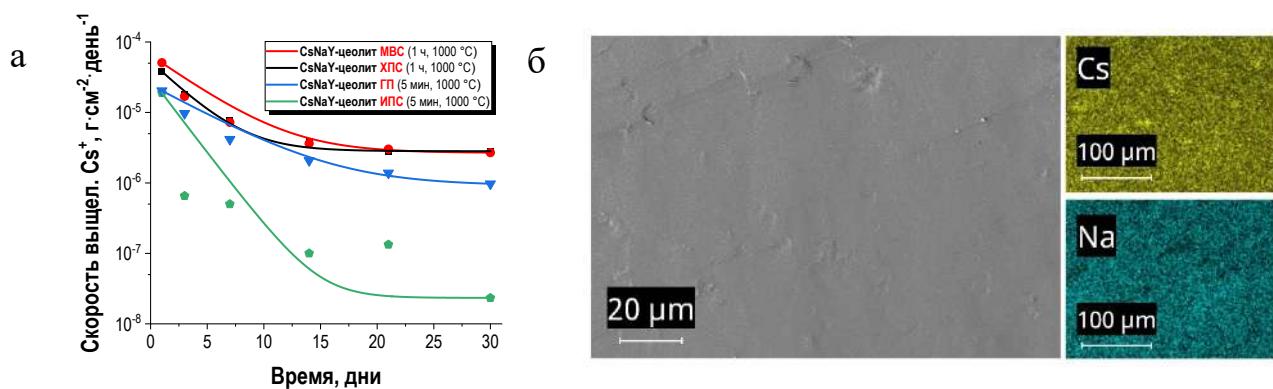


Рис. 1. Скорость выщелачивания Cs^+ из керамических матриц на основе цеолита NaY (а) и РЭМ-ЭДС изображения цеолита NaY, консолидированного методом ИПС (б)

Керамические матрицы для иммобилизации Cs^+ на основе цеолита NaY, полученные методом ИПС, отличаются наибольшей гидролитической устойчивостью (рис. 1а), а также обладают наиболее высокими значениями механических характеристик, гомогенной структурной поверхности без видимых дефектов и равномерным элементным распределением Cs (рис. 1б).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов адаптивных для ядерных и радиационных технологий».

Анализ водно-спиртовых систем с помощью сенсорных композитных пленок «сшитый поливиниловый спирт – магнетит»

Шемелев И.С., Гончаров И.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
shchemelev_93@mail.ru*

Разработка дешевых и экспрессных способов анализа, не требующих использования сложного оборудования, является одной из приоритетных задач современной аналитической химии. При решении данной задачи исследователи часто обращаются к применению композитных материалов, свойства которых складываются из свойств составляющих их компонентов. Особое внимание в последние годы уделяется композитным материалам на основе набухающих гидрофильных полимеров. Основной механизм формирования аналитического сигнала в этом случае связан с изменением степени набухания чувствительного элемента под действием анализаторов.

В качестве чувствительного элемента рассмотрены композитные пленки состава «сшитый поливиниловый спирт (ПВС-20) – магнетит». Внедрение частиц магнетита в полимерный гель ПВС придает пленкам окраску, которая может изменяться при набухании или сжатии полимера вследствие изменения концентрации частиц в нем. Кроме того, за счет присутствия частиц Fe_3O_4 такие пленки могут быть надежно зафиксированы в измерительных ячейках магнитом, что дает возможность их применения в проточных системах.

Для регистрации и обработки аналитического сигнала композитных пленок предложено использовать метод цифровой цветометрии, основанный на измерении цветовых характеристик фотоизображения сенсорного элемента, полученного при помощи цифровой фотокамеры смартфона. Для получения аналитического сигнала пленку фотографировали в воде, затем переносили в исследуемый раствор и по истечении времени, необходимого для установления равновесного объема геля (около 1 ч) пленку снова фотографировали. По определяемым цветовым координатам рассчитывали величину аналитического сигнала.

Сенсорные пленки применили в качестве чувствительного элемента для определения концентрации спиртов в водно-спиртовых системах, таких как «вода – этанол» и «вода – изопропанол». Установлено, что предел обнаружения этанола составил 63 об. %, а изопропанола – 24 об. %. Проведена апробация пленок при определении массовой доли этанола в антисептиках для рук Dettol Original © и Sani-telle ©. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, заявленными производителями анализируемых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания МГУ (регистрационный номер AAAA-A21-121011590089-1)

Технология получения высоконаполненных композиционных портландцементов с гибридными добавками

Якубжанова З.Б., Бегжанова Г.Б.

Научная лаборатория и испытательный центр «Стром ИОНХ АН РУз
strom13.00@mail.ru

Узбекистан является лидером по выпуску композиционных портландцементов (КПЦ) с применением минеральных гибридных добавок (ГД). Такой подход обеспечивает цементным заводам не только экономить дорогостоящий клинкер, снизить себестоимость, увеличить объема выпуска, но и улучшить строительно-технические свойства цемента и бетон. Оптимальным сочетанием глиежа (Гл) с Фосфозолом (Фз)-добавкой искусственного происхождения и андезибазальтом (Аб) разработаны составы гибридных добавок, ввод которых в портландцемент до 30% позволил получить КПЦ, по качественным показателям, соответствующие требованиям, предъявляемым О'з DSt 2830:2014 к портландцементам марки ПЦ400-КД30 [1].

В ранние сроки поверхность гидратирующихся частиц сплошь покрывается вырастающими игольчатыми кристаллами этtringита и слабозакристаллизованными чешуйками гидросиликатов тоберморитовой формы. С возрастом твердения увеличивается количество гидросульфоалюминатов, гидрокарбоалюминатов и гидросиликатов кальция с различным содержанием воды. Растущие в порах твердеющей массы игольчатые, волокнистые и призматические кристаллы срастаются и начинают заполнять поры, уменьшая их размеры. (рис.1).

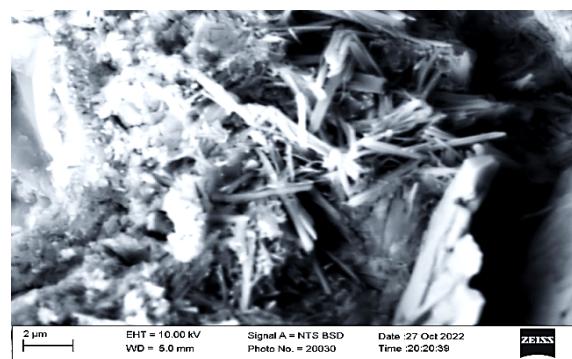
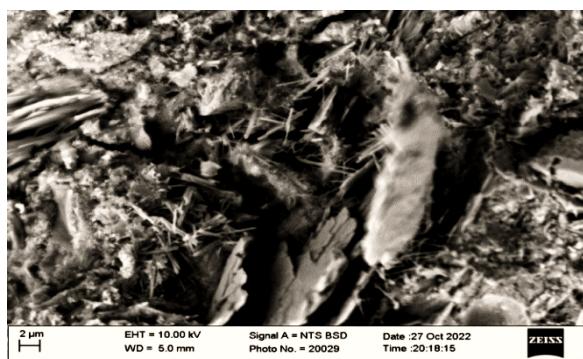
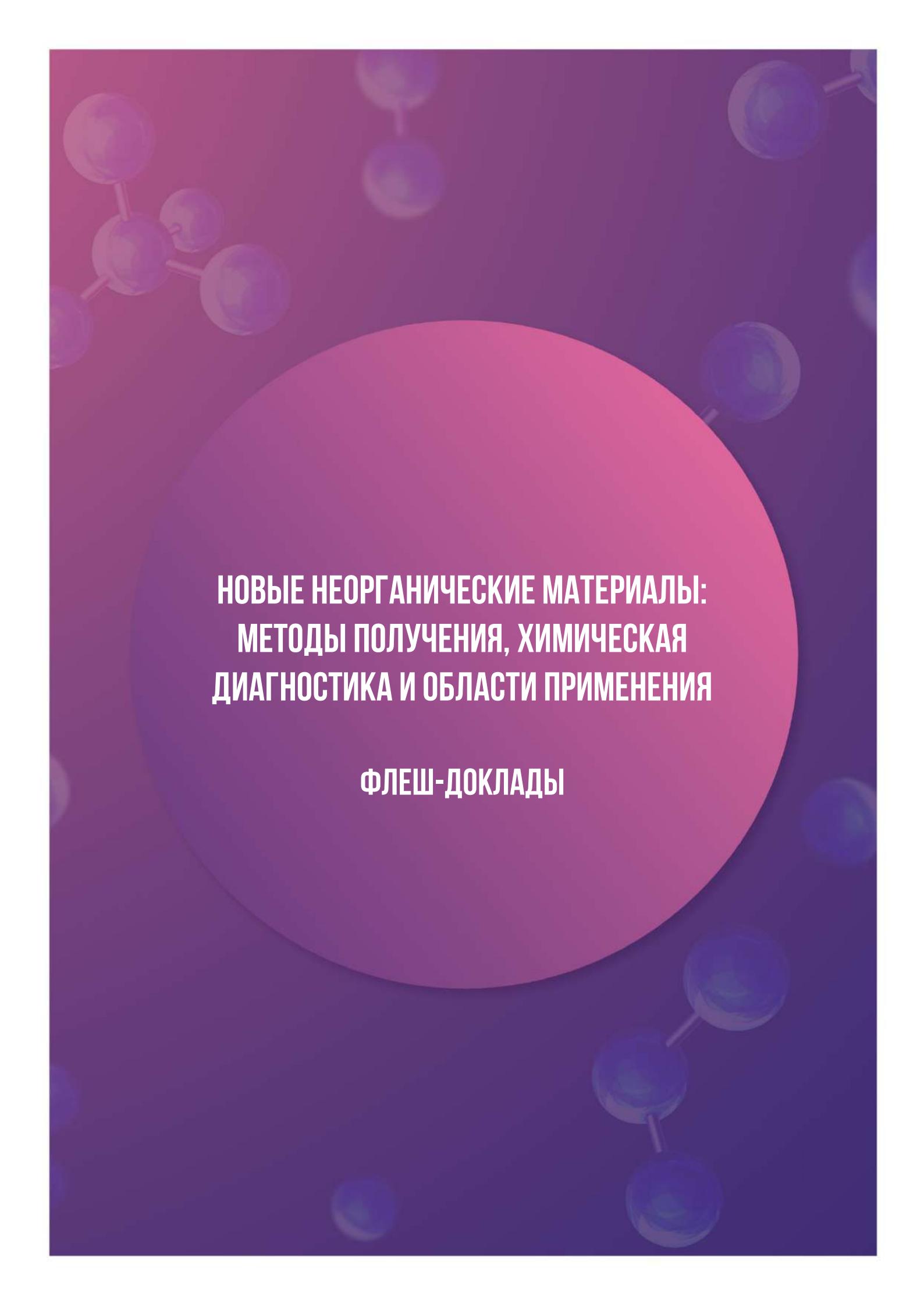


Рис. 1. Рельеф поверхности скола с разных участков КПЦ400-КД с ГД «Фз+Гл», твердевшего 28 сут в нормальных условиях

В целом, благоприятное сочетание минералов клинкера, глиежа и Фосфозола, несмотря на уменьшение клинкерной составляющей до 30%, за счет направленного протекания процесса гидратации, кристаллизации гидратных продуктов, их генетического развития и уменьшения макропор, обеспечивает повышение структурной плотности цементного композита и его сопротивляемости к внешним нагрузкам.

[1] Бегжанова Г.Б., Исхандарова М.И., Якубжанова З.Б. и др. Формирование гибридных добавок на основе техногенных отходов и оптимизация составов цементов с их использованием // ж. «Композиционные материалы». 2022. № 4.



НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ

Фотокаталитические и фотопротекторные свойства сложных оксидов титана и церия

Арбанас С.¹

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

s-arb@mail.ru

Оксиды титана (IV) и цинка (II) являются яркими примерами пигментных материалов обладающими фотопротекторными свойствами. Благодаря способности к фотозащите, TiO₂ и ZnO нашли широкое применение декоративной и уходовой косметике. Использование чистых оксидов затруднено высокой фотокаталитической активностью, способной приводить к окислению компонентов косметических средств и вызвать окислительный стресс у клеток кожи. Ввиду этого, необходимо достичь максимального подавления фотокаталитической активности косметических неорганических пигментов. Внедрение в состав композиции антиоксиданта – один из методов борьбы с подобными негативными эффектами. В последнее десятилетие диоксид церия (CeO₂) зарекомендовал себя в качестве антиоксиданта, с фотопротекторными свойствами сравнимыми с оксидом титана. Поэтому целью данной работы стал синтез пигментов на основе оксидов титана и церия, создание и изучение фотопротекторных свойств модельного косметического средства на их основе.

Гидротермальный синтез в 180 °C при 6, 12, 17, 24, 48 ч был выбран для получения слабоагрегированных нанокристаллических пигментных материалов. Прекурсорами титана и церия являлись гексахлортитановая кислота и гептагидрат хлорида церия соответственно. Регулировка кислотности среды выполнялась добавлением NaOH и KOH. Образцы состоят из фаз Ce₂Ti₂O₇, Ce₂Ti₃O_{8,7}, CeO₂, Ce(OH)₃. При уменьшении количества щелочи и длительности синтеза изменяется фазовый состав образцов: увеличивается количество CeO₂, при одновременном уменьшении содержания Ce₂Ti₂O₇. Образцы, содержащие фазу титаната церия, обладают низкой фотокаталитической активностью и высокими фотопротекторными характеристиками. По стандарту ISO 11664 – 4 определяли цветовые характеристики пигментов.

В процессе исследования были получены эмульсии на основе различных эмульгаторов. Тип «вода в масле» были приготовлены на основе смеси полиглицерил-3 полирицинолеата и полиглицерил-3 рицинолеата. Эмульсия остается стабильной при содержании оксидной фазы (TiO₂) от 0 до 5 масс. %, однако, теряет свою стабильность при введении в ее состав сложных оксидов титана и церия.

Эмульсии «масло-в-воде» на основе Montanov-68 (цетеариловый спирт, цетеарилгликозид) и SPAN-60 (сорбитан моностеарат) оказались неустойчивыми к введению твердых частиц. Однако использование аргининовой соли цетилфосфата в качестве эмульгатора позволило получить стабильные эмульсии на основе как частиц TiO₂, так и частиц титаната церия.

Фотопротекторные свойства суспензии на глицерине и модельных косметических средств на основе аргининовой соли цетилфосфата охарактеризовали международным стандартом ISO 24443. Фотопротекторная активность пигментов, диспергированных в эмульсии, хорошо коррелирует с фотопротекторными свойствами суспензий на основе тех же пигментов. При этом, фотопротекторные свойства синтезированных титанатов церия оказалась в 1.8 – 2.5 раза выше, чем фотопротекторная активность аналогичных образцов диоксида титана, что позволило получать солнцезащитные косметические продукты с значением SPF до 8.

Таким образом, титанат церия, синтезированный в нашей работе, можно рассматривать, как перспективный оксидный пигмент, обладающий высокими фотопротекторными характеристиками, а аргининовая соль цетилфосфата представляет собой наиболее перспективный эмульгатор.

Работа поддержана РНФ (грант 19-73-10196)

Твердоконтактный потенциометрический датчик на основе углеродных наночастиц для определения фенилпирувата

Бетенев Г.И.¹, Турышев Е.С.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

glebbetenev@mail.ru

Использование низкомолекулярных биомаркеров в клинической практике является актуальной тенденцией в современной медицине. Разработка портативных сенсорных устройств для экспресс-анализа представляет большой интерес для лабораторной диагностики. Одним из передовых методов определения количественного состава растворов является потенциометрия, с использованием которого можно экспрессно и точно определять содержание того или иного соединения [1].

Был предложен состав пластифицированной мембранны ион-селективного электрода, состоящей из поливинилхлорида и модифицированной фуллереном C₆₀ и одностенными нанотрубками ОУНТ, для определения фенилпируват-иона (PP⁺), клинически значимого метаболита фенилаланина в организме, который можно обнаружить в больших количествах в биологических жидкостях пациентов с фенилкетонурзией и рядом других заболеваний [2].

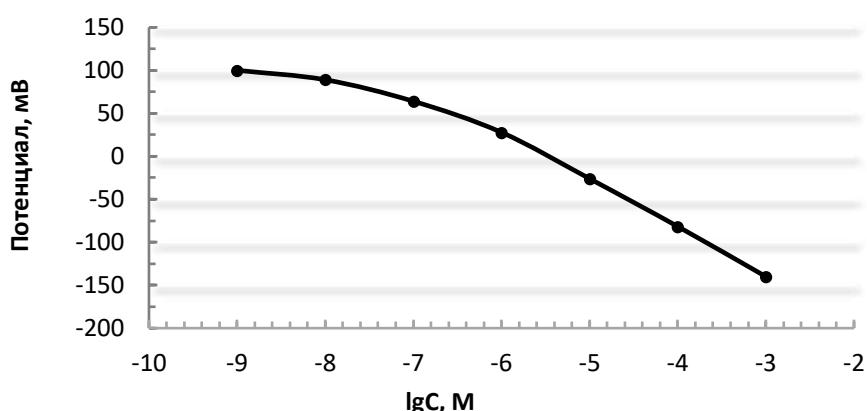


Рис. 1. Электродная функция ИСЭ при определении PP⁺ в боратном буферном растворе (pH=7,6).

Полученный датчик обладает нернстовским откликом – 57,2 мВ/декада – в широком диапазоне линейности (5×10^{-7} – 1×10^{-3} М), низким пределом обнаружения $10^{-7,2}$ М, а также быстрым временем отклика и стабильным потенциометрическим откликом.

- [1] Shao Y., Ying Y., Ping J. Recent Advances in Solid-contact Ion-selective Electrodes: Functional Materials, Transduction Mechanisms, and Development Trends. *Chem Soc Rev*, 2020, 49 (13), 4405–4465.
[2] Zhizhin K.Y., Turyshhev E.S., Shpigun L.K., Gorobtsov P.Y., Simonenko N.P., Simonenko T.L., Kuznetsov N.T. Poly(vinyl chloride)/Nanocarbon Composites for Advanced Potentiometric Membrane Sensor Design. *Int J Mol Sci*, 2024, 25(2), 1124.

Оптические свойства оксохлоридных свинцово-теллуритных стёкол

Василенкова А.М.¹, Бутенков Д.А.¹, Рунина К.И.¹, Пыненков А.А.², Усламина М.А.²,
Гришечкин М.Б.¹, Симоненко Н.П.³, Петрова О.Б.¹.

¹ ФГБОУ ВО Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

² Институт научно-исследований и новых материалов, МГУ им. Н.П. Огарева, Россия, Саранск

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

aynalisav@gmail.com

Стекла системы PbCl₂-TeO₂ в последние годы стали объектом активного изучения в качестве перспективных материалов фотоники, т.к. имеют широкий инфракрасный диапазон пропускания, низкие энергии фононов и хорошую химическую стойкость [1,2].

Номинальный состав исследуемых стёкол выражается формулой xPbCl₂-(100-x)TeO₂, где 10 ≤ x ≤ 50 мол. %. Синтез стекла проводили в корундовых тиглях при температуре 800 °C в течении 30 минут, а затем отливали в стальные формы. Масса навесок составляла 20 г. В качестве исходных реагентов использовали PbCl₂ (99,999 мас. %, ООО «Ланхит») и TeO₂ (99,999 мас. %, ООО «АРМОЛЕД»).

Поглощение стекол в УФ-ВИД-БИК-диапазоне измеряли на спектрофотометре JASCOV-770 с диапазоном измерения 190–2700 нм, а спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне (1500-27000 нм) – на Фурье-спектрометре Brucker Tensor 27. Коротковолновый край поглощения смещается от 358 до 348 нм за счет увеличения ширины запрещенной зоны от 3,47 до 3,57 эВ. Ширину запрещенной зоны определяли методом Тауда [3]. С увеличением номинального содержания хлорида свинца в шихте длинноволновый край поглощения смещается в ИК-область от 6688 до 7563 нм. Также в районе 3000 нм присутствует пик, обусловленный поглощением OH-групп. С увеличением содержания PbCl₂ поглощение остаточной воды уменьшается с 1,22 до 0,99 см⁻¹. Такое маленькое поглощение является рекордным, и ранее о нем в литературных данных не сообщалось. Характеристические температуры исследовали с помощью ДСК на термоанализаторе STD Q-600 TA Instruments. Устойчивость к кристаллизации для лучших составов составила около 100°C, что достаточно для вытягивания оптических волокон.

Синтезированные стекла на основе оксида теллура ввиду своих свойств являются перспективными материалами для применений в фотонике и ИК-оптике.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК
(договор № 18370ГУ/2023)*

[1] Kostka P. et al. Glass Formation in the PbCl₂-Sb₂O₃-TeO₂ system //DIFFUSION AND DEFECT DATA PART B SOLID STATE PHENOMENA. – Scitec Publications Ltd, 2003. – C. 235-240.

[2] Lezal D., Pedlikova J., Horak J. Infrared materials and optical fibers for the transmission of Er: YAG and CO laser radiation //Biomedical Systems and Technologies. 1996, V. 2928, P. 67-75.

[3] Butenkov D. et al. New Glasses in the PbCl₂-PbO-B₂O₃ System: Structure and Optical Properties //Ceramics. – 2023. – Т. 6. – №. 3. – С. 1348-1364.

Оптическое поглощение фторцирконатных стёкол, легированных ионами марганца

Винокурова В.В.¹, Бреховских М.Н.¹, Моисеева Л.В.², Батыгов С.Х.²

¹Лаборатория Высокочистых Веществ ИОНХ РАН

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
glushkova44@bk.ru

Исследована возможность изменения валентности марганца регулированием окислительно-восстановительных условий в расплаве при синтезе стекол, легированных ионами марганца, введением фторокислителя тетрафторида церия, т.к. он способен непосредственно генерировать элементный фтор, восстанавливаясь до Ce(III), тем самым окисляя ионы Mn²⁺ до более высоких степеней окисления. Измерено оптическое поглощение синтезированных стёкол в системе ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF (ZBLAN) легированных MnF₂ и CeF₄.

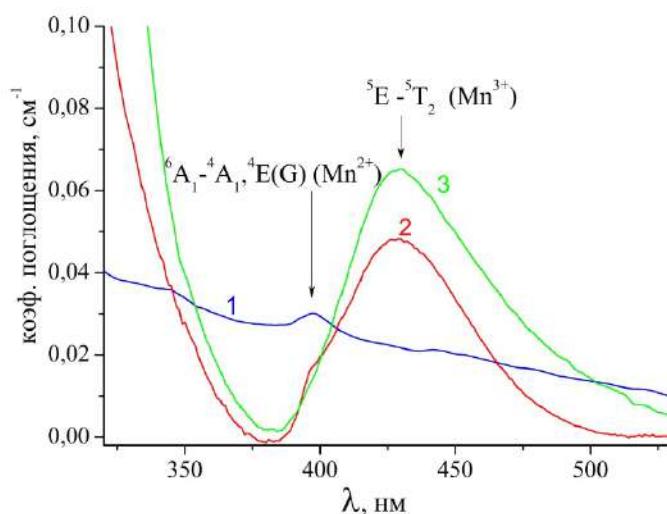


Рис. 1. Спектры поглощения стекол состава 55.8ZrF₄·14.4BaF₂·6LaF₃·3.8AlF₃·20NaF (ZBLAN), легированных: 1 - 1MnF₂; 2- 0.5MnF₂ + 4CeF₄; 3 - 0.5MnF₂ + 6CeF₄

В спектре ZBLAN-1MnF₂ (Рис. 1) видны слабые полосы поглощения, обусловленные запрещенными по спину переходами в ионе Mn²⁺ с уровня ⁶A₁ на уровня ⁴A₁, ⁴E(G) в области 400 нм, а также на уровня ⁴T₂(D) и ⁴E(D) в области 330-350 нм. Введение CeF₄ приводит к смещению УФ края поглощения до 300 нм и появлению широкой интенсивной полосы с максимумом на 430 нм. Край поглощения обусловлен 4f-5d переходами в ионах Ce³⁺, образующихся при разложении CeF₄ в процессе синтеза стекла. Интенсивная полоса поглощения 430 нм может быть связана с разрешенным по спину переходом ⁵E → ⁵T₂ в ионах Mn³⁺, которые образуются в результате окисления ионов Mn²⁺ фтором, выделяющимся при разложении CeF₄.

Люминесцентные гидрогели на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов

Гуменюк В.М.^{1,2}, Япринцев А.Д.²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
valerygutenuk@gmail.com

Одним из новых классов люминесцентных материалов, заинтересовавших исследователей в последние годы, являются слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ). Их люминесцентные свойства можно варьировать, как путем изменения катионного состава СГ РЗЭ (например, твердые растворы с гадолинием тербием и европием), так и путем изменения анионного состава, сенсибилизирующего или гасящего люминесценцию катионов РЗЭ. Введение СГ РЗЭ в полимерные матрицы повышает их химическую стабильность и биосовместимость для использования в областях сенсорики, тераностики, биовизализации и др. Перспективными полимерными матрицами для инкаapsulation негороднических частиц являются гидрогели – сетки сшитых гидрофильных полимерных волокон, способных к захвату большого количества воды.

Целью работы стало получение композитных гидрогелей на основе СГ РЗЭ и поливинилового спирта (ПВС). Синтез слоистых гидроксидов осуществлялся гидротермальным методом (140°C, 24 ч) из смеси растворов, содержащей хлориды РЗЭ, 4-сульфобензоат калия и гексаметилентетрамин в мольном соотношении 1/2.5/1.43. Выбор катионного и анионного состава обусловлен перспективностью использования таких составов для бесконтактного измерения температуры. Синтез гидрогелей проводился путем растворения поливинилового спирта (5 масс.%) в воде, диспергирования СГ РЗЭ в полученным растворе с последующим пятикратным чередованием циклов замораживания-оттаивания. Анализ состава, структуры и свойств полученных материалов проводили методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии.

В ходе работы были получены композитные гидрогели с добавками слоистых гидроксидов состава $(\text{Gd}_{0,73}\text{Tb}_{0,13}\text{Eu}_{0,14})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Gd}_{0,64}\text{Tb}_{0,34}\text{Eu}_{0,02})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имеющие степень набухания более 260%. Определено, что данные материалы обладают выраженными люминесцентными свойствами в диапазоне видимого спектра. Показано изменение спектра люминесценции для состава $(\text{Gd}_{0,64}\text{Tb}_{0,34}\text{Eu}_{0,02})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ростом температуры от 21 до 101 °C.

Влияние температуры AACVD синтеза на микроструктуру и состав тонких плёнок ZnO

Дмитриева С.А.^{1,2}, **Мокрушин А.С.**², **Симоненко Н.П.**², **Симоненко Е.П.**²

¹*Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ*

²*Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН*

dmitrievasa-3@yandex.ru

Оксид цинка (ZnO) является полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны порядка 3.4 эВ. Благодаря хорошей электропроводности, химической стабильности и низкой токсичности ZnO широко применяется в составе газовых сенсорах [1]. Одним из методов получения тонких наноструктурированных плёнок является аэрозольное напыление из газовой фазы (AACVD), которое основано на использовании аэрозоля для транспортировки газом носителем в нагретую зону реактора и формировании покрытий с заданным составом. AACVD процесс является относительно дешевым и легко масштабируемым для производства тонких пленок при атмосферном давлении, обеспечивая высокие скорости осаждения.

В данной работе применялся метод AACVD для формирования тонких наноструктурированных плёнки ZnO в различных технологических режимах. В качестве прекурсора использован раствор 0.05 М раствора ацетилацетоната цинка $[Zn(O_2C_5H_7)_2]$ в метаноле (CH_3OH). Синтез пленок осуществлялся на установке, включающей расходомер, ультразвуковой генератор аэрозоля, печь с поточной камерой и систему улавливания аэрозоля. В качестве газа-носителя использовался азот с расходом 200 мл/мин. Время напыления составляло 60 минут при температурах 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500°С. Осаждение проводилось на различные типы подложек: поликристаллический оксид алюминия (корунд), стекло и кремний. После завершения синтеза производилась дополнительная термообработка подложек на воздухе для удаления органических соединений с поверхности пленок.

Полученные плёнки охарактеризованы с применением комплекса различных методов физико-химического анализа. Микроструктура и морфология изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно силовой микроскопии (ACM), фазовый состав – методами рентгенофазового анализа (РФА) и Раман-спектроскопии. Дополнительно изучены оптические свойства в видимом и УФ диапазоне, рассчитана запрещенная зона полученных плёнок. В результате работы сделаны выводы о влиянии температуры термообработки на микроструктуру и дисперсность, а также фазовый и химический состав полученных тонких плёнок ZnO.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

[1] Sanchez-Perez C. [и др.]. Self-textured ZnO via AACVD of alkyl alkoxides: a solution-based seed-less route towards optoelectronic-grade coatings // Materials Advances. 2023. № 17 (4). С. 3774–3786.

Гидротермальной рост иерархически организованных плёнок MoS₂, перспективных в качестве электродов гибких суперконденсаторов

Землянухин А.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹.

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

zemlini2805@yandex.ru

Дихалькогениды переходных металлов представляют собой особый класс слоистых материалов, которые в зависимости от координации атомов металла с атомами серы, а также особенностей расположения атомных плоскостей, могут демонстрировать различный тип проводимости (от полупроводниковых свойств до сверхпроводимости). Одним из самых популярных представителей данной группы материалов является дисульфид молибдена, обладающий различными полиморфными модификациями: 1T (тригональная решетка), 2H (гексагональная решётка), 3R (ромбоэдрическая решётка), каждая из которых характеризуется уникальными физико-химическими свойствами, что позволяет использовать MoS₂ в области катализа, оптики и электрохимической энергетики. Применение гидротермального синтеза при получении подобных квазидвумерных материалов даёт возможность одностадийного получения плёнок различной толщины с требуемой кристаллической структурой и степенью микроструктурной самоорганизации [1]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса гидротермального роста иерархически организованных структур MoS₂ на поверхности подложек различной природы и исследование электрохимических характеристик сформированных плёнок в качестве компонентов гибких суперконденсаторов. Формирование плёнок MoS₂ на поверхности стекла и углеродной бумаги проводили с использованием реакционной системы, представляющей собой водный раствор парамолибдата аммония ($c(Mo) = 0,05$ моль/л) и тиомочевины ($c = 0,50$ моль/л). Температура синтеза варьировалась в интервале 200–220°C с выдержкой в течение 2 ч. С применением комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа исследован фазовый состав и особенности микроструктуры полученных плёнок, охарактеризованы их локальные электрофизические характеристики. Определена величина удельной ёмкости, а также проведена оценка стабильности функциональных и микроструктурных свойств полученного электрода суперконденсатора в течение 2000 циклов заряда–разряда.

[1] Simonenko, T.L., Simonenko, N.P., Zemlyanukhin, A.A. et al. Hierarchically Organized MoS₂ Films as Promising Electrodes for Flexible Supercapacitors. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. **68**, 1875–1886.

Интеркаляция анионных комплексов переходных металлов в слоистые гидроксиды европия и тербия

Камалова А.В.^{1,2}, Шейченко Е.Д.^{1,2}, Япринцев А.Д.²

¹*Научно-исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
ул. Мясницкая, 20, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия
avkamalova@edu.hse.ru*

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) – это класс слоистых неорганических анионообменных материалов. СГ РЗЭ состоят из положительно заряженных металл-гидроксидных слоев, заряд которых компенсируется анионами, находящимися в межслоевом пространстве. Такое строение СГ РЗЭ позволяет сочетать уникальные характеристики лантанидов и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов. Особый интерес представляет возможность интеркаляции анионных комплексов редкоземельных металлов в СГ РЗЭ, поскольку интеркаляция координационных соединений в слоистые гидроксиды позволяет увеличивать термо- и химическую стабильность интеркалатов. Также интеркаляция комплексов РЗЭ в СГ РЗЭ позволит изучить взаимодействие между лантанидами в различном окружении в составе гибридного материала и влияние этого взаимодействия на магнитные и оптические свойства.

Целью данной работы стала разработка методики интеркаляции полидентатных лигандов и их комплексов с катионами РЗЭ в слоистые гидроксиды РЗЭ. Для реализации поставленной цели был выполнен ряд задач, включая синтез слоистых гидроксохлоридов (СГХ) европия и тербия, синтез анионных координационных соединений европия и тербия с 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновой и этилендиаминтетрауксусной кислотами, проведение анионообменных реакций полученных СГХ европия и тербия с комплексами европия и тербия; интеркаляция полидентатных лигандов в слоистые гидроксохлориды европия и тербия в условиях гидротермального синтеза (200 °C, 24 часа) с последующим металлизированием; анализ состава, структуры и свойств полученных соединений методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, УФ-видимой спектроскопии поглощения, рентгеноспектрального микроанализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В результате впервые были получены слоистые гидроксохлориды европия и тербия, интеркалированные 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновой кислотой. Интеркаляция других полидентатных лигандов приводит к разрушению слоистой структуры и образованию рентгеноаморфных соединений. Были получены анионные комплексы европия и тербия с 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновой и этилендиаминтетрауксусной кислотами и охарактеризована их структура. Анионный комплекс тербия с этилендиаминтетрауксусной, состава $\text{Na}[\text{Tb}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_{13.5})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, был получен впервые.

Синтез гликолятов и гидроксогликолятов РЗЭ иттриевой подгруппы

Коченкова Ю.А.¹, Япринцев А.Д.²

¹ Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики», 109028, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия
yuakochenkova@edu.hse.ru

Карбоксилаты редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают большим потенциалом для применения в области катализа, оптики и биомедицины. В то же время α -гидроксикарбоксилаты РЗЭ обладают более широкой структурной вариативностью за счет дополнительных координационных возможностей этих лигандов. Следовательно, при использовании α -гидроксикарбоксилаты возможен дизайн свойств материалов путем выбора условий синтеза для получения определенной структуры. В 2021 году впервые была решена структура кристаллического лактата иттрия состава $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$, полученного гидротермальной обработкой хлоридов РЗЭ в присутствии молочной кислоты и гексаметилентетрамина (ГМТА). Гликоловая кислота является гомологом молочной кислоты, что позволяет ожидать от нее образования сходных с кристаллическими лактатами РЗЭ – кристаллических гликолятов РЗЭ.

Целью работы стало установление условий (pH и соотношение реагентов) образования различных форм гликолятов РЗЭ, изучение состава и структуры полученных продуктов, а также рассмотрение возможности практического применения данных материалов.

В результате работы было установлено, что посредством гидротермальной обработки ($70^{\circ}C$, 24 ч) смеси водных растворов, содержащих Ln^{3+} ($Ln = Tb-Lu$; $1,7 \cdot 10^{-2} M$), гликоловую кислоту ($2 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-1} M$) и ГМТА ($1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} M$) могут быть получены аморфные порошки, золи, гели и кристаллические продукты. Для кристаллических гликолятов Ho-Lu была продемонстрирована изоструктурность и установлена общая молекулярная формула $Ln(C_2H_3O_3)_3 \cdot 2H_2O$. Методом рентгеноструктурного анализа для $Yb(C_2H_3O_3)_3 \cdot 2H_2O$ было установлено, что полученные комплексы имеют ионное строение, которое может быть представлено формулой $[Ln(HOCH_2COO)_2(H_2O)_4][Ln(HOCH_2COO)_4]$.

Также для гликолятов Er-Lu были получены гидрогели, которые при высушивании образуют бумагоподобный материал, состоящий из нановлокон, переплетенных между собой. Методом низкотемпературной абсорбции азота были определены характеристики поверхности для нановолокнистого гликолята иттербия, которые соотносятся с полученными ранее значениями для нановолокнистых лактатов иттрия, обладающих сенсорными свойствами.¹

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00041

1. Yaprinytsev, A. D. et al. RSC Adv. 2021, 11 (48)

Новый высокоэффективный метод получения силоксановых аэрогелей с заданными свойствами

Кубрин Г.Е.^{1,2,3}, Холодков Д.Н.^{1,2}, Арзуманян А.В.^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva РАН, Москва, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

KubrinGL@yandex.ru

Аэрогели за счет своих уникальных свойств, таких как высокая удельная площадь поверхности (до 1600 м²/г), пористость (до 99.8 %) и низкая плотность (до 0.003 г/см³), представляют собой материалы с крайне высоким потенциалом применимости в различных областях науки, техники и медицины. В настоящее время существует ряд научных и технологических проблем, связанных с получением аэрогелей с заданными свойствами, а также с дороговизной и времязатратностью производства, которые оказывают решающее значение на развитие сферы получения и применения силоксановых аэрогелей.

Для получения аэрогелей проводят несколько последовательных стадий: (1) золь-гель синтез — формирование влажного геля, для которого необходимо использовать избыточные количества катализаторов и жесткие условия; (2) старение геля — “созревание” и образование прочного геля, которое вместе со стадией формирования геля занимает от нескольких дней до недель; (3) обработка — подготовка геля к сушке (включая замену одного растворителя на другой, удаление катализатора и побочных продуктов и т.д.), которая, как и стадия старения, является дополнительной и нежелательной ввиду экономических и временных затрат; (4) сушка — изготовление аэрогеля из влажного геля.

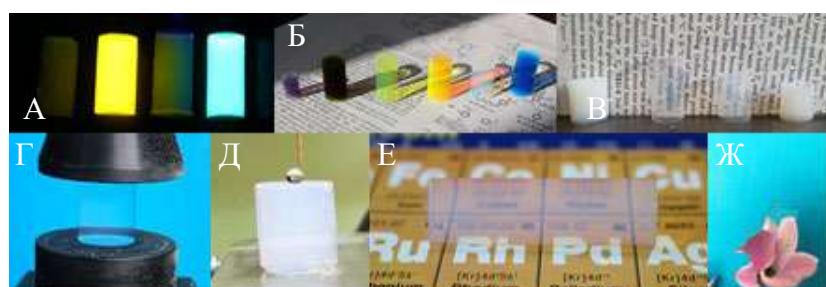


Рис. 1. Флуоресцентные (а, б), прозрачные (в, г, е, ж) и супергидрофобные (д) аэрогели

На решение этих задач направлена данная работа – разработка нового метода получения аэрогелей на основе высокоэффективной, простой, коммерчески доступной и дешевой каталитической системы [1]. Эта система сократит количество и продолжительность технологических стадий процесса и позволит получать аэрогели с регулируемыми прозрачностью, гидрофобностью и механическими свойствами (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10172-П.

[1] Арзуманян А.В., Холодков Д.Н., Кубрин Г.Е. Способ получения аэрогелей на SiO₂-основе — Патент RU2023128986

Конверсия Cr (III) в Cr (VI) при синтезе висмут-хромовой оксидной керамики

Минюхина А.М.¹, Бусова А.К.¹, Макеев Б.А.², Некипелов С.В.³, Жук Н.А.¹

¹ СГУ имени Питирима Сорокина, Октябрьский проспект, 55, Сыктывкар, 167001

² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Первомайская ул. 48, Сыктывкар, 167982

³ Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН, Оплеснина, ул. 4, Сыктывкар, 167982
angelminjuhina@rambler.ru

Висмутсодержащие сложные оксиды вызывают пристальное внимание исследователей в связи с обнаружением у них практически значимых свойств, таких как кислородно-ионная и сверхпроводимость, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Хроматы висмута представляют интерес как красные пигменты, фотокатализаторы, обладают смешанной электронно-ионной проводимостью и перспективны для использования в электрохимических устройствах.

Керамическим методом синтезированы из оксидов Bi(III) и Cr(III) хроматы $\text{Bi}_x\text{CrO}_{1.5x+3}$ с варьируемым мольным соотношением $1 \leq n(\text{Bi})/n(\text{Cr}) \leq 38$. В зависимости от соотношения $n(\text{Bi})/n(\text{Cr})$ прокаленные образцы приобретают окраску от зеленой до темно-красной. Керамика окрашивается в красный цвет при высокотемпературной обработке на воздухе (при 650°C) смеси оксидов со значительным преобладанием оксида висмута $n(\text{Bi}_2\text{O}_3)/n(\text{Cr}_2\text{O}_3) \geq 3$. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование хроматов Bi_2CrO_6 , $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_{31}\text{Cr}_5\text{O}_{61.5}$, $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$. Исследования образцов методом рентгеновской спектроскопии показали, что NEXAFS Cr2p-спектры висмут-хромовой керамики красного цвета по основным деталям спектра совпадают со спектром K_2CrO_4 и свидетельствуют о содержании ионов Cr(VI) в оксидной керамике в виде тетраэдрических ионов CrO_4^{2-} . Примечательно, что прокаливание оксида хрома(III) в аналогичных условиях не приводит к окислению ионов хрома. Исследован процесс синтеза висмут-хромовой керамики в воздушной среде и среде аргона и рассмотрено участие висмута в окислении ионов хрома(III).

Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического InVO_4 для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3

Можаров Я.М.^{1,2}, Марикуца А.В.²

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

yarik.mozh@gmail.com

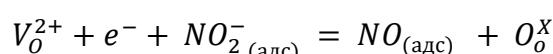
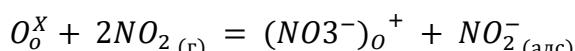
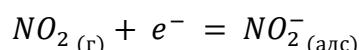
Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остается не изученной. Цель данной работы — определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере V_2O_5 , In_2O_3 и InVO_4 и определение механизма взаимодействия InVO_4 с NO_2 в сухой и влажной атмосфере.

Образец In_2O_3 был получен методом осаждения, а образцы V_2O_5 и InVO_4 – с помощью гидротермального метода. Средний размер кристаллитов полученных образцов составил от 20 до 50 нм, а площадь поверхности от 12 до 18 м²/г.

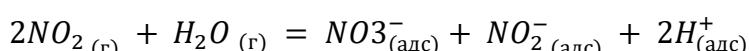
На основе образцов были изготовлены газовые сенсоры и проведены измерения газовой чувствительности для различных газов-восстановителей в сухой и для NO_2 в сухой и во влажной среде. Показано, что сенсор на основе InVO_4 обладает высокой селективностью к NO_2 при температуре 100-200 °C и более высоким сенсорным сигналом к NO_2 по сравнению с простыми оксидами. Были проведены измерения газовой чувствительности на NO_2 во влажной среде. Показано, что сенсорный сигнал на NO_2 растет с увеличением влажности.

Механизм взаимодействия с газами-восстановителями был исследован методом ИК-in-situ спектроскопии. Было установлено, что в In_2O_3 и InVO_4 наблюдаются пики, соответствующие NO_2^- и NO_3^- , в InVO_4 дополнительно наблюдаются пики, соответствующие NO и NO_2 . Наличие дополнительных пиков свидетельствует о наличии дополнительного механизма, чем объясняется более высокая газовая чувствительность. Во влажной среде интенсивность пика NO_2^- и одного из пиков NO_3^- повышается, что свидетельствует о протекании дополнительной реакции их образования с использованием молекул воды, чем обусловлено повышение газовой чувствительности. Нами был предложен следующий механизм реакции:

В сухой среде:



Дополнительно во влажной среде:



Фазовая диаграмма системы Ga - S и новые способы термического анализа

Некрылов И.Н., Березин С.С., Брежнев Н.Ю., Завалюев В.Ю., Косяков А.В., Завражнов А.Ю.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
nekrylovchem@yandex.ru

Настоящая работа посвящена поиску высокотемпературных модификаций сульфидов галлия, которые являются очень необычными объектами в структурном отношении (слоистый GaS и фазы семейства сесквисульфида Ga_2S_3 со стехиометрическими вакансиями в решетке). Исследование этих фаз может способствовать созданию новых перспективных материалов.

Помимо традиционных методов исследования (рентгеноструктурный, синхротронный, дифференциально-термический анализ) применялись также новые методы термического анализа (ТА): хромато-термографический анализ (ХТА) и дифференциально-термический анализ с контролируемым давлением паров летучего компонента (ДТА-КДП).

Особенность ХТА заключается в том, в ходе этого анализа могут достигаться равновесные состояния исследуемой системы, в то время как почти во всех других разновидностях ТА система непрерывно изменяется во времени (нагревается или охлаждается). В ходе ХТА производится сканирование цифровых изображений поверхности исследуемого образца. По изменениям цифровых характеристик этих изображений, полученных при разных температурах, фиксируют фазовые превращения – в т.ч., даже такие, которые не регистрируются с помощью ДТА вследствие низких энталпий превращения.

В методе ДТА-КДП давление в системе устанавливается по известной температурной зависимости насыщенных паров летучего компонента (в нашем случае – серы) над образцом. Данный метод интересен тем, что позволяет, во-первых, проследить за изменениями характера фазовых превращений при варьировании давления, и, во-вторых, прояснить природу некоторых превращений. В частности, в настоящей работе использование ХТА-КДП позволило выбрать и обосновать корректную интерпретацию горизонтали при $t \approx 1006$ °C на T - x -диаграмме системы Ga – S.

В ходе работы подтверждены недавние результаты [1], согласно которым фаза $\gamma\text{-}\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ с кубической сфалеритоподобной структурой реализуется в узком температурном интервале 878 – 922 °C и уточнен ее состав (59.3 мол. % S). Кроме того, установлено, что при температурах выше 912 °C при небольшом избытке галлия (до ~1.0 мол. %) относительно стехиометрии Ga_2S_3 , реализуются еще две модификации: одна со структурой типа вюрцита ($\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{S}_3$, $P\bar{6}3mc$), другая – дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии ($\alpha\text{-}\text{Ga}_2\text{S}_3$, $P6_1$), достигающая конгруэнтного плавления (1109 ± 2 °C). Обосновывается существование дистектоидного превращения $\alpha\text{-}\text{Ga}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \beta\text{-}\text{Ga}_2\text{S}_3$ (~1040 °C). Четвертая модификация с моноклинной структурой ($\alpha'\text{-}\text{Ga}_2\text{S}_3$, Cc) стабильна от комнатной температуры до ~1006 °C, а по составу практически строго соответствует формуле Ga_2S_3 . Представлена и обсуждается соответствующая T - x -диаграмма системы Ga – S, в которой определены области существования перечисленных выше фаз.

[1] Volkov V.V., Sidey V.I., et. al. Structural Identification and Stabilization of the New High-Temperature Phases in A(III) – B(VI) Systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: High-Temperature Phases in the Ga – S System. J. Alloys Compd., 2022; 899: 163264.

Физико-химические свойства свинцово-галлатных стёкол

Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Кафедра химии и технологии кристаллов, Россия, Москва

nastt2001@mail.ru

С конца 20-го века интерес учёных обращают на себя стёкла на основе соединений тяжёлых металлов. Для таких стёкол характерно хорошее пропускание излучения в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах, что имеет огромный потенциал для применений в фотонике. Перспективной системой являются стёкла PbO-Ga₂O₃ [1].

Стёкла синтезировали по стандартной методике закалки расплава. В качестве исходных реагентов использовали PbO (99,99 мас. %, ООО «Химкрафт») и Ga₂O₃ (99,95 мас. %, ООО «Реахим»). Шихты состава xPbO – (100-x)Ga₂O₃ (где x = 50 – 90) выдерживали в печи при температуре 1100°C в течение 60 минут, затем расплав отливали в стальную форму.

Стёкла были исследованы различными методами физико-химического анализа. Плотность образцов увеличивается с 7,29 до 8,48 г/см³ при увеличении содержания PbO в составе. Молярный объём демонстрирует обратную тенденцию, уменьшаясь с 29 до 26 см³/моль. Микротвёрдость также уменьшается с 364 до 216 кг/мм². По данным оптической спектроскопии, коротковолновый край поглощения смещается от 444 до 493 нм при добавлении оксида свинца в состав стёкол. Это связано с уменьшением ширины оптической запрещённой зоны с 2,80 до 2,56 эВ, которую определяли методом Тауца. Длинноволновый край поглощения смещается от 7111 до 6787 нм при добавлении оксида свинца, что является несколько аномальным. Однако полученные нами результаты согласуются с литературными данными [2]. Характеристические температуры исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Структуру стёкол исследовали методами комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Сетка стекла значительно меняется при увеличении PbO в составе образцов. Полосы поглощения, обусловленные OH-группами, составляют менее 3 см⁻¹, что говорит об их небольшом содержании в стекле.

Таким образом, свинцово-галлатные стёкла перспективны для ИК приложений фотоники.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов

RХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении аналитических исследований

[1] James E. Shelby Lead Gallate Glasses // American Ceramic Society. - 1988. - №71. - P. 254-256.

[2] Alex C. Hannon, John M. Parker, Behnam Vessel. The effect of composition in lead gallate glasses a structural study // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1996. - P. 187-192.

Влияние условий синтеза на фазовый состав MAX-фазы Ti_3AlC_2

Сапронова В.М.^{1,2}, Нагорнов И.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии функциональных материалов ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
vita.sapronova.2004@mail.ru

Как известно, технологически важные свойства вещества сильно зависят от его фазовой чистоты, что особенно проявляется для наноматериалов. В связи с этим важной задачей современной науки является разработка недорогих и легко масштабируемых методов синтеза беспримесных продуктов с высоким практическим выходом. В настоящее время все больший интерес проявляется к относительно новому классу соединений — MAX-фазам, которые представляют практический интерес в использовании в области машиностроения, авиакосмической, атомной промышленности и в других областях науки и техники. В связи с этим изучение процессов оптимизации их синтеза, а конкретно MAX-фазы Ti_3AlC_2 , является приоритетной задачей.

Целью представляемой работы является подбор оптимальных условий синтеза MAX-фазы Ti_3AlC_2 , содержащей минимальное количество примесей.

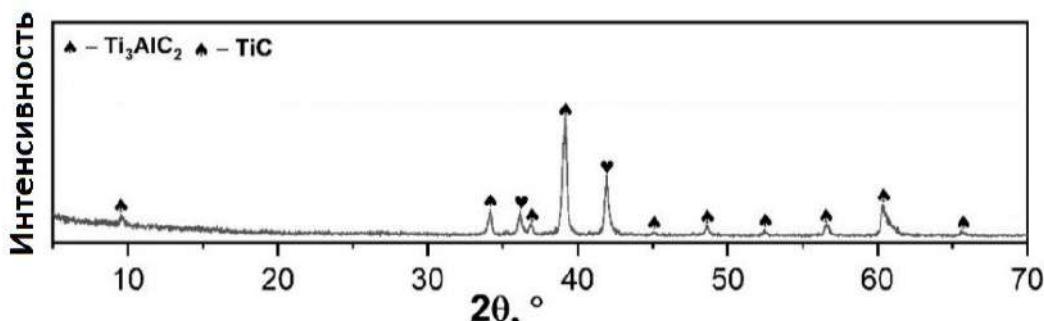


Рис. 1. Рентгенограмма MAX-фазы Ti_3AlC_2 , синтезированной при 1200°C , 5 ч

Для реализации поставленной цели стартовая смесь порошков в стехиометрическом соотношении $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1:2$ и $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1.1:1.6$ ($m(\text{Ti}+\text{Al}+\text{C})=m(\text{KBr})$) измельчалась в шаровой планетарной мельнице с последующим прессованием с целью формирования таблеток, которые подвергались термической обработке в атмосфере аргона при температурах $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$. Далее полученные керамические образцы отмывались от бромида калия и высушивались при 90°C до постоянной массы. С применением методов РФА (рис.1) и РЭМ установлены оптимальные условия синтеза MAX-фазы Ti_3AlC_2 .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
24-23-00561, <https://rsrf.ru/project/24-23-00561/>*

Новые люминофоры на основе оксохлоридных свинцово-силикатных стекол, легированных неодимом

Сластухина А.М.¹, Богояленова Е.А.¹, Бутенков Д.А.¹, Рунина К.И.¹, Коршунов В.М.²,
Тайдаков И.В.², Петрова О.Б.¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

apna.m.slast@gmail.com

Оксогалогенидные стекла на основе соединений тяжелых металлов представляют собой перспективный материал для фотоники, объединяющий в себе достоинства оксидных и галогенидных систем. Одним из способов решения проблемы пирогидролиза и улетучивания компонентов шихты во время синтеза стекол является метод двухстадийного синтеза [1]. Целью данной работы являлся синтез стекол в системе $PbCl_2-PbO-SiO_2-NdF_3$, их характеристика различными методами физико-химического анализа и исследование спектрально-люминесцентных свойств иона Nd^{3+} в ближнем ИК диапазоне.

Синтез стекол осуществлялся в два этапа: 1 – варка оксидного прекурсора состава $50PbO-50SiO_2$ при $1100^{\circ}C$; 2 – добавление к прекурсору $PbCl_2$ и NdF_3 , варка при $900^{\circ}C$ в закрытом тигле. Были получены качественные стёкла с номинальным содержанием до 20 мол. % $PbCl_2$ и содержанием NdF_3 1 мол. %. По данным СЭМ-PCMA потери хлорида свинца составили менее 2%. Результаты дифференциальном сканирующей калориметрии показали устойчивость стекол к кристаллизации более $160^{\circ}C$, что выгодно отличается от одностадийной методики [2]. На полученных спектрах поглощения присутствуют пики, обусловленные электронными переходами ионов неодима [3]. Все синтезированные стекла проявляют интенсивную люминесценцию, типичную для Nd^{3+} . Полоса люминесценции с максимумом на длине волн около 880 нм, обусловленная сверхчувствительным электронным переходом ${}^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$, демонстрирует гипсохромный сдвиг на 0,5 нм при введении 20 мол. % $PbCl_2$ в состав стёкол, что указывает на смену окружения ионов Nd^{3+} с оксидного на более хлоридное (ионное). Анализ кинетик затухания люминесценции уровня ${}^4F_{3/2}$ показал, что, при введении $PbCl_2$ время жизни увеличивается на 32%.

Таким образом, данные материалы перспективны для инфракрасных приложений фотоники.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы
УМНИК (договор № 18370ГУ/2023).*

[1] I.A. Sokolov et al. The Nature of Current Carriers and Electric Conductivity in the $PbCl_2-2PbO*SiO_2$ Glasses // Glass Physics and Chemistry, 2000, V. 26, № 2, P. 148–157.

[2] D.A. Butenkov et al. Synthesis and Luminescence Properties of Neodymium-Doped Oxochloride Lead Silicate Glasses // Russian Journal of General Chemistry, 2023, V. 93, №. 3, P. 680–685.

[3] E. Brown et al. Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // Journal of Applied Physics, 2007, V. 101, № 11, P. 1–7.

Вакуумное ионно-лучевое напыление плёнок оксида индия-олова для перовскитных солнечных элементов

Чувилева В.М. Судаков А.А. Тарасов А.Б.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ

Потенциальной альтернативой кремниевым солнечным элементам (СЭ) признаны СЭ на основе гибридных перовскитов. Рекордное значение эффективности данных устройств составляет 26,1% для однопереходных и 33,9% для тандемных СЭ.

Важным компонентом всех СЭ являются прозрачные электроды, преимущественно изготавливаемые из пленок оксида индия-олова (ITO), благодаря их высоким прозрачности (>80%) и стабильности, а также низким удельному сопротивлению ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Ом*см) и показателю преломления [1].

Самым распространенным методом получения тонких пленок ITO со стороны стеклянной подложки является магнетронное напыление. Однако, использование данного метода для нанесения прозрачного электрода на функциональные слои перовскитного СЭ требует предварительного нанесения защитных буферных слоев для минимизации повреждения транспортных и светопоглощающего слоя в процессе напыления. Повреждения обычно связывают с бомбардировкой подложки высокоэнергетическими частицами [2]. Одним из перспективных методов нанесения ITO в более мягких условиях, является вакуумное ионно-лучевое напыление. Данный метод позволяет получить плёнки материала с наиболее близкими характеристиками, что и для магнетронного напыления.

Таким образом, целью данной работы стала разработка методики вакуумного ионно-лучевого нанесения тонких пленок ITO в качестве прозрачных электродов для перовскитных солнечных элементов.

На данном этапе результатам серии экспериментов была выявлена зависимость свойств ITO от параметров напыления. При увеличении давления кислорода в камере с 1,1 до $3,98 \cdot 10^{-4}$ мбар оптическая прозрачность пленки возрастает от 88% до 96% в ближнем ИК и от 75% до 88% в видимом диапазоне. Поверхностное сопротивление пленок толщиной 220 нм уменьшается с 67 Ом/кв, доходя до минимума 33 Ом/кв при расходе кислорода 0,2 л/ч, а затем снова увеличивается до 42 Ом/кв. При увеличении толщины пленки ITO от 245 до 565 нм ее поверхностное сопротивление уменьшается с 30,5 до 12,6 Ом/кв, а удельное сопротивление практически не изменяется и составляет около $7,1 \cdot 10^{-4}$ Ом*см. Прозрачность пленки уменьшается с 96% до 88% в ближнем ИК и с 88% до 82% в видимом диапазоне. В ходе рентгенофазового анализа установлено, что вне зависимости от условий напыления плёнки полученного материала являются рентгеноаморфными.

На данном этапе исследования были подобраны условия для получения тонких, сплошных плёнок ITO с поверхностным сопротивлением 30,6 Ом/кв, удельным сопротивлением в $7,1 \cdot 10^{-4}$ Ом*см и интегральной прозрачностью в видимом и ближнем ИК-диапазонах в 96% и 88% соответственно. Были собраны тестовые СЭ с архитектурой: Стекло/ITO/PTAA/Перовскит/C₆₀/BCP:Cu/ITO/MgF₂/Инкапсуляция с максимальным стабилизированным КПД 14,9%.

[1] Chavan G.T. et al. A Brief Review of Transparent Conducting Oxides (TCO): The Influence of Different Deposition Techniques on the Efficiency of Solar Cells // Nanomaterials. 2023. Vol. 13, № 7. P. 1226.

[2] Aydin E. et al. Sputtered transparent electrodes for optoelectronic devices: Induced damage and mitigation strategies // Matter. Elsevier Inc., 2021. Vol. 4, № 11. P. 3549–3584.

Электротермический атомно-абсорбционной анализ гидроксиапатитов, модифицированных РЗЭ

Шевченко А.С.^{1,2}, **Доронина М.С.**¹, **Архипенко А.А.**¹, **Барановская В.Б.**¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

ann91102@gmail.com

Гидроксиапатиты – минералы состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из группы апатита. Они являются основной минеральной составляющей костей (около 50% от общей массы кости) и зубов (96% в эмали). Количественный анализ гидроксиапатитов актуален и важен в различных областях науки и промышленности. Гидроксиапатиты широко применяются в медицине для создания имплантатов, биосовместимых материалов и для регенеративной медицины, в материаловедении для создания биокерамики, композитных материалов и наноматериалов, в процессах очистки воды и почвы от загрязнений и во многих других областях. Зачастую гидроксиапатиты модифицируют редкоземельными элементами (РЗЭ), что позволяет получить материал, отвечающий биосовместимостью и биологической активностью, а также проявляющий антибактериальные, противоопухолевые, люминесцентные и др. свойства.

Современная модификация метода атомно-абсорбционной спектрометрии с источником непрерывного спектра и электротермической атомизацией (ЭТААС-ИНС) является перспективной для анализа образцов гидроксиапатитов на содержание РЗЭ, обеспечивая многоэлементность, чувствительность, экспрессность и экономичность. Однако матрица гидроксиапатитов может оказывать существенное влияние на определение РЗЭ, затрудняя атомизацию и повышая нижнюю границу определяемых содержаний. Кроме того, РЗЭ могут образовывать соединения или комплексы с компонентами гидроксиапатитов. Также могут колебаться состав и свойства гидроксиапатитов, это усложняет стабилизацию и коррекцию параметров анализа для точного определения РЗЭ.

В работе исследовано влияние матрицы (Са и Р) на примере модельных растворов на определение Eu, Tm, Yb, исследованы и выбраны условия ЭТААС-ИНС анализа, такие как: аналитические линии, временно-температурная программа. Исследовано влияние модификаторов (неорганических – нитрата палладия, нитрата магния и фосфата аммония; органического – ЭДТА) на сигнал определяемых элементов. Рассчитаны пределы определения Eu, Tm, Yb. В выбранных условиях проведен анализ реальных гидроксиапатитов. Правильность результатов подтверждена методом варьирования навесок, методом добавок и межметодными сравнительными сличениями.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П).

Новые гибридные материалы на основе слоистого гидроксида иттрия и порфиринилфосфонатов для сорбции метиленового синего

Шейченко Е.Д.^{1,2}, Япринцев А.Д¹, Волостных М.В.³

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³ Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкин, Москва, Россия

kseterina@yandex.ru

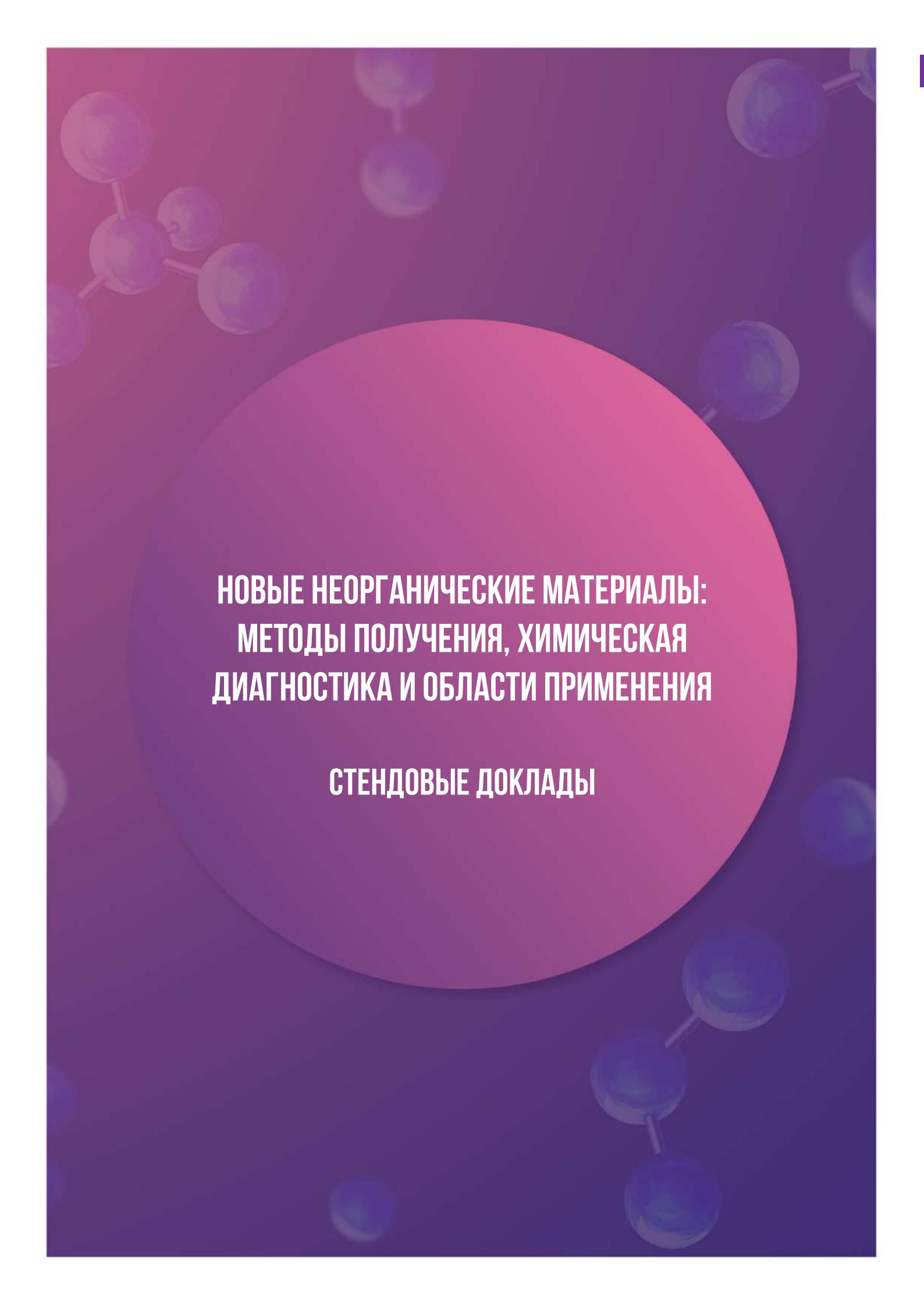
Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых неорганических анионообменных материалов, значительный интерес к которым связан с возможностью сочетания люминесцентных, магнитных и каталитических свойств лантанидов и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Перспективным классом для интеркаляции в СГ РЗЭ являются водорастворимые порфирины. Гибридные органо-неорганические материалы, полученные комбинацией порфириновых макрогоетероциклов с разными неорганическими матрицами, в том числе слоистыми, имеют высокий потенциал применения в различных областях науки, техники и медицины, например, в солнечной энергетике, биокатализе, фотодинамической терапии (ФДТ), биовизуализации, хемосенсорике и др.

Ранее в СГ РЗЭ были интеркалированы водорастворимые анионные порфирины, содержащих -SO₃- функциональную терминалную группу, что привело к повышению термической стабильности интеркалированных соединений, изменению их фотоактивных и ферментоподобных свойств [1]. Существует проблема вымывания порфирина из гибридных материалов, одним из способов решения которой является использование порфиринов, содержащих якорные группы (например, порфиринилфосфонаты). Целью данной работы стало получение новых гибридных материалов на основе тетразамещенных [(гидроксоэтоксифосфорил)фенил]порфиринов и их металлокомплексов со слоистым гидроксидом иттрия.

Впервые исследовано взаимодействие порфиринил(моноэфир)фосфонатов со слоистым гидроксидом иттрия. Показано, что смена функционального заместителя в порфириновом макроцикле с -SO₃- на -P(O)(OEt)O- приводит к изменению типа связывания молекул фотосенсибилизатора с матрицей гидроксида иттрия. Продемонстрировано, что полученные гибридные материалы способны сорбировать катионный краситель метиленовый синий из водных растворов. Полученный результат открывает перспективу применения новых композитов в качестве сорбентов для удаления органических загрязнителей из воды.

*Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН*

[1] M. Teplonogova et al., Switchable Nanozyme Activity of Porphyrins Intercalated in Layered Gadolinium Hydroxide, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23(23), 15373.



НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Допированные наночастицы состава Cr-SnO₂: влияние условий синтеза и структурных параметров на фотокаталитическую активность

**Агапов И.В., Подурец А.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А.,
Осмоловская О.М.**

*Институт химии СПбГУ, г. Санкт-Петербург
ivan.v.agapovv@gmail.com*

На данный момент серьезной экологической проблемой является загрязнение сточных вод циклическими органическими соединениями (ЦОС). Одним из перспективных методов безотходной очистки вод является фотокаталитический синтез, основанный на разложении ЦОС под воздействием света в присутствии наночастиц SnO₂, допированных ионами 3d элементов. Для многоразового использования фотокатализатора важно проводить мониторинг загрязнения его поверхности. Для этого предлагается сделать фотокаталитический материал люминесцентным. Наиболее доступным и выгодным с экономической точки зрения допантом, обладающего люминесцентными свойствами, является Cr³⁺. Целью данной работы является исследование взаимосвязи условий синтеза, структурных параметров и фотокаталитических свойств наночастиц Cr-SnO₂.

Методом осаждения, а также в его комбинации с постсинтетической гидротермальной обработкой (ГТО), были получены образцы сферической и кубической формы, соответственно. Концентрации допанта составляла 11 и 33 мол. %. Наночастицы были охарактеризованы методами РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ, согласно которым размеры всех частиц не превышают 5 нм. Определение количества дефектов и кислородных вакансий проводилось с использованием КР и РФЭС спектроскопии. Использован оригинальный расчетный подход по определению оптимальных положений замещения на основе квантово-химических расчётов методом DFT, с учетом концентрации допанта. Установлено, что положение допанта и состав реакционной среды оказывает влияние на морфологические параметры наночастиц, а варьирование концентрации допанта позволяет регулировать количество дефектов, в том числе кислородных вакансий.

Комплексное изучение фотокатализа, включающее деградацию, сорбцию, изучение ИК, масс-спектры и scavenger test, проведено на примере красителя метиленового голубого под действием УФ излучения. Оптимальный образец демонстрирует 88% деградации красителя за 90 минут. Таким образом, мультифункциональные наночастицы Cr-SnO₂ являются перспективным материалом для повторной и экологичной очистки сточных вод.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.

Изучение термодинамических свойств композитного материала с репеллентным действием на основе углеродных нанотрубок

Аристова В.М.¹, Игнатова Ю.А.¹, Зверев С.А.²

¹ИТХТ им. М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва, Россия

²Институт дезинфектологии ФБУН ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана, Москва, Россия

e-mail: aristovaavictoriaa@gmail.com

Распространение малярии – одна из основных проблем эпидемиологии [1]. Для борьбы с кровососущими насекомыми используют инсектициды или репелленты, однако, их нанесение на кожу может быть опасным из-за возможного проникновения веществ в организм [2]. Чтобы решить эту проблему, возможным решением является создание композитного материала, содержащего репеллент ДЭТА (N,N-диэтилметилбензамид), с возможностью контролировать его высвобождение в воздухе. Для того, чтобы осуществлять контроль над процессом выделения репеллента, была поставлена цель изучения термодинамических свойств репеллентсодержащего материала, способного к проводимости электрического тока.

Для достижения поставленной цели необходимо было подобрать состав, который содержит вещества, способные проводить электрический ток и соответственно нагревать материал, способствующий диффузии репеллента. В качестве электропроводящего материала были взяты углеродные нанотрубки, поскольку, как известно, они обладают высокой электропроводящей способностью.

Далее, после создания композитного материала на основе углеродных, поставлены задачи описания зависимости температуры от состава с различным содержанием электропроводящего вещества, подаваемого напряжения и от формы нанесения образца. На первом этапе было изучено влияние состава на электрическое сопротивление. Показано, что при увеличении содержания углеродных нанотрубок в композитном материале, сопротивление репеллентсодержащего материала уменьшалось, следовательно, увеличивалась температура. На втором этапе определена зависимость нагрева материала с углеродными нанотрубками от подаваемого напряжения: с увеличением разности потенциалов возрасстала температура исследуемого образца. На третьем этапе, изучена зависимость температуры от формы нанесения материала на поверхность. Проведено сравнение трех вариантов нанесения пленок толщиной 1 мм в виде: прямой линии, меандра и решетки. Полученные результаты показали, что для достижения одинаковой температуры необходимо подать напряжение порядка 3В, 8В, 4В соответственно. Следовательно, величина требуемого напряжения для создания одинаковых температурных условий проведения эксперимента зависит от способа нанесения композитного материала.

Таким образом, в данном исследовании был создан композитный материал на основе углеродных нанотрубок и ДЭТА, изучены его термодинамические свойства и выявлены зависимости температуры от различных характеристик: напряжения, сопротивления и др.

[1] World malaria report 2023. Geneva: World Health Organization; 2023 - P. 8;

[2] Nogueira Barradas T. et al. Polymer-based drug delivery systems applied to insects repellents devices: a review //Current drug delivery. 2016. V. 13. №. 2. P. 221-235;

Синтез мезопористых молекулярных сит на основе железа для реакции катализитического гидрирования CO₂ методом соосаждения с носителем

Береснев К.А.^{1,2}, Кустов А.Л.^{1,2}

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

beresnev.kirill@mail.ru

В реакции гидрирования CO₂ очень важно, чтобы катализатор обладал достаточно высокой удельной поверхностью. Это позволяет добиться большего числа активных центров и более равномерного их распределения. Помочь с этим могут мезопористые молекулярные сита – структуры на основе оксида кремния с развитой поверхностью и постоянным размером пор [1]. Однако, в методике синтеза ММС можно частично заменить источник кремния на прекурсор активного компонента. При этом можно получать соосаждённые катализаторы с практически любым соотношением активного компонента и носителя, обладающие более высокой поверхностью и объёмом пор, нежели система из индивидуального активного компонента.

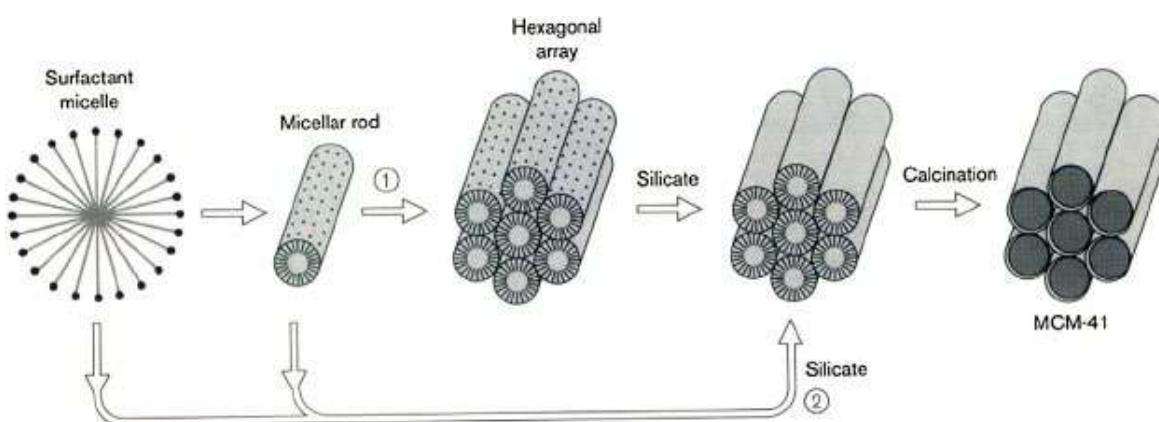


Рис. 1. Механизм образования мезопористых материалов по методу получения MCM-41 [2]

В целях исследования были синтезированы образцы катализаторов гидрирования CO₂ на основе железа, которое зарекомендовало себя как самый эффективный среди недорогих активных компонентов, особенно при промотировании щелочными металлами [3]. В качестве носителей были выбраны оксиды кремния, алюминия, церия и циркония как самые распространённые для катализаторов такого типа, а сам синтез проводился по двум методикам, аналогичным синтезу MMC MCM-41 и SBA-15.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда
(проект № 23-73-30007)*

[1] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. // Chem. Rev. 1997. V.97.P.2373–2419.

[2] R.R. Sever, R. Alcala, J.A. Dumesic, W.Root Thatcher Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41 Mesoporous and Mesoporous Materials, 66 (2003), pp. 53-67.

[3] Yang H. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons / H. Yang, Ch. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Weiab, Y. Sun // Catal. Sci. Technol., – 2017. – V. 7. – P. 4580–4598.

Изучение физико-химических и фотокаталитических свойств системы диоксид титана/магнетит, полученной методом гетерокоагуляции

Вавринчук К.С.^{1,2}, Мартаков И.С.², Михайлов В.И.²

¹СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

kirill.vavrinchuk@inbox.ru

Одной из основных проблем фотокатализа на основе наночастиц диоксида титана является образование ими устойчивых взвесей в водной среде. Это затрудняет их извлечение из реакционной среды и приводит к загрязнению водных сред компонентами катализатора.

В работе предлагается использование в качестве фотокатализаторов гибридных систем TiO_2/Fe_3O_4 , полученных методом гетерокоагуляции разноимённо заряженных оксидов титана и железа. Данный подход позволяет получить магнитоизвлекаемые фотокатализаторы, что облегчит их выведение из реакционной среды.

Наночастицы диоксида титана получали золь-гель методом из тетраэтилата титана. Наночастицы магнетита получали методом химического соосаждения из хлоридов железа (II) и (III) с последующей модификацией поверхности лимонной кислотой. Изучение процесса гетерокоагуляции оксидов титана и железа, проведенное методами динамического рассеяния света и лазерного допплеровского электрографеза, позволили определить области седиментационной стабильности систем в зависимости от соотношения компонентов (рис. 1). Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии показано наличие в ксерозолях фаз магнетита и анатаза с размером кристаллитов < 12 нм. Данные результаты подтвердились методом просвечивающей электронной микроскопии.

Фотокаталитическая активность дисперсных систем изучена на примере реакции восстановления соединений Cr(VI) при УФ-облучении. Показано, что добавление к TiO_2 магнетита в количестве 5 масс.% способствует магнитному извлечению катализатора из водной среды по окончании процесса, незначительно снижая его активность.

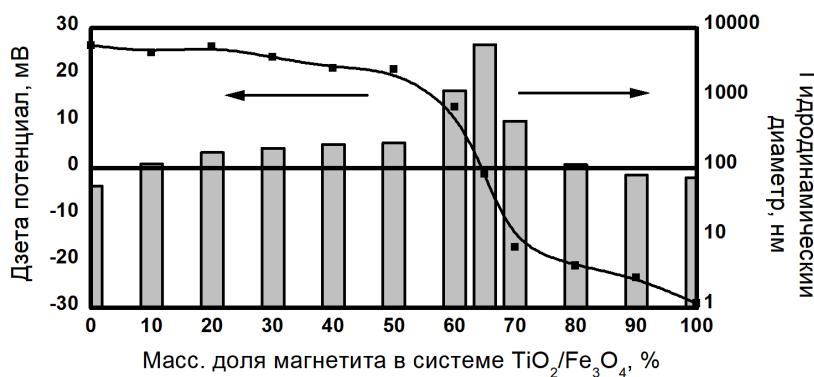


Рис. 1. График зависимости дзета потенциала и среднего гидродинамического диаметра в зависимости от массовой доли магнетита в системе TiO_2/Fe_3O_4 .

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Наноразмерный цеолит HMFI – эффективный катализатор конверсии рапсового масла в «зеленые» углеводороды

Вагапова М.Н.², Караваев А.А^{1,2}, Королева Е.Р.¹

Научный руководитель – академик РАН, профессор, Дедов А.Г.^{1,2}

¹*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*

²*ИНХС РАН им. А.В. Топчиеva, Москва, Россия*

genchem@gubkin.ru

Разработка каталитических материалов для переработки возобновляемого сырья в продукты нефтехимии способствует восстановлению баланса CO₂ в природе, отвечает принципам "зеленой" химии и декарбонизации промышленности. Материалы на основе цеолитов ZSM-5 - перспективные катализаторы получения полупродуктов нефтехимии и компонентов топлив из растительных масел – продуктов переработки возобновляемого сырья. Традиционные подходы к получению цеолитов ZSM-5 характеризуются продолжительным временем кристаллизации, многостадийностью, в ряде случаев получением цеолитов в натриевой форме, требующей многократного ионного обмена для перевода в активную протонную форму. В связи с этим важной задачей является развитие подходов к получению цеолитов ZSM-5, повышающих эффективность синтеза за счет ускорения процесса кристаллизации и получения цеолита непосредственно в протонной форме. Особый интерес для переработки растительных масел представляет синтез и использование наноразмерных цеолитов ZSM-5, в которых достигается более эффективный доступ крупных молекул к активным центрам катализатора.

В данной работе приведены результаты превращений рапсового масла на впервые синтезированном гидротермально-микроволновым методом [1] и использованном в данной реакции наноразмерном цеолите HMFI (структурного типа ZSM-5) непосредственно в протонной форме. Синтезированный и использованный в катализе цеолит охарактеризован комплексом физико-химических методов. Наноразмерность частиц цеолита доказана методом просвечивающей электронной микроскопии. Синтезированный цеолит показал 100% конверсию рапсового масла в интервале температур от 450°C до 600°C. Наибольший выход жидких углеводородов - 60 % масс. достигался при 450°C и был на 15% выше по сравнению с полученным в работе [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИНХС РАН.

[1] Дедов А.Г., Караваев А.А., Локтев А.С., Землянский П.В. Способ получения наноразмерного цеолита структурного типа ZSM-5 в протонной форме. Патент РФ №2787374, опубл. 09.01.2023, бюл. №1

[2] Daichuan Chen, Noah I. Tracy, Daniel W. Crunkleton, Geoffrey L. Price. Comparison of canola oil conversion over MFI, BEA, and FAU // Applied Catalysis A: General. 2010. – № 384. – Р. 206-212.

Получение термически стабильных пористых пленок путем анодирования алюминия в 1 М H₃PO₃

Витковский В.В.¹, Гордеева Е.О.¹, Росляков И.В.¹, Напольский К.С.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия

vitalyvitkovsky2003@mail.ru

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) находят широкое практическое применение в качестве темплатов для получения одномерных наноструктур, фотонных кристаллов, несущей основы для газовых сенсоров. Термическая обработка позволяет увеличить химическую стабильность АOA, за счёт чего диапазон возможных применений существенно расширяется. Фосфористая кислота является малоизученным перспективным электролитом для получения АOA. Основными ее преимуществами являются высокая скорость формирования оксида и большие значения расстояния между порами (D_{int}) ~ 400 нм и диаметра пор (D_p) ≥ 100 нм, позволяющие рассчитывать на высокую термическую стабильность.

В связи с этим целью данной работы является получение пористых пленок АOA в 1 М растворе фосфористой кислоты и исследование их поведения при термической обработке в широком диапазоне температур.

В ходе работы алюминиевую фольгу подвергали потенциостатическому анодному окислению в 1 М растворе фосфористой кислоты (H₃PO₃) при напряжениях 100 – 180 В и температуре от 0 до 8 °C. Наиболее однородная упорядоченная пористая структура формируется при напряжении 170 В и температуре 0 °C. Кажущаяся энергия активации процессов, протекающих на дне пор, составила 67 ± 1 кДж/моль.

Исходный АOA является рентгеноаморфным материалом. При термической обработке с максимальной температурой 950 °C происходит кристаллизация преимущественно в γ -фазу Al₂O₃, а также частичная кристаллизация в θ - и δ -Al₂O₃. Отжиг с максимальной температурой 1310 °C приводит к образованию α -Al₂O₃.

С помощью растровой электронной микроскопии были определены параметры структуры пленок. Для АOA, полученного при 170 В после анодирования: на верхней поверхности – $D_p = 152 \pm 9$ нм, $D_{int} = 412 \pm 16$ нм, пористость (P) = 12 %; на нижней поверхности – $D_p = 155 \pm 10$ нм, $D_{int} = 415 \pm 30$ нм, $P = 13$ %. После термической обработки с максимальной температурой 1310 °C пористая структура сохраняется, геометрические параметры пор изменяются несущественно.

Предел прочности и модуль Юнга исходного АOA составили 93 ± 30 МПа и 15 ± 4 ГПа, соответственно. Увеличение пористости АOA путем химического травления стенок пор до 66 % приводит к уменьшению механических характеристик в ~2,5 раза. Отжиг приводит к незначительному ухудшению механических характеристик.

Таким образом, анодное окисление алюминия в 1 М H₃PO₃ позволяет с высокой скоростью формировать термически и механически стабильные пористые структуры, пригодные для использования в качестве несущей основы для термокатализитических газовых сенсоров и твердооксидных топливных элементов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ
(соглашение о предоставлении субсидии № 075-15-2021-1353) и гранта РНФ № 19-73-10176.*

Высокоэффективная жидкостная хроматография с параллельным элемент- и масс-селективным детектированием для вещественного анализа комплексных полиоксометаллатов в растворах

Volchek B.B.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
volchek@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют обширный класс комплексных соединений, примечательным структурным многообразием и уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым они находят применение в областях материаловедения, катализа и медицины. Основной проблемой при изучении полиоксометаллатов является присутствие в растворе нескольких равновесных химических форм из-за присущей им неселективности синтеза и склонности к взаимному превращению. Так, реакция самосборки фосфованадовольфраматов из моноядерных оксокомплексов приводит к образованию многокомпонентной смеси ПОМ, идентификация которых осложняется близостью их химического поведения и отсутствием референсных данных для индивидуальных компонентов. Для решения задач исследования процессов комплексообразования и идентификации комплексных форм применялся метод ВЭЖХ в сочетании с атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией (ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ВЭЖХ-ЭСИ-МС).

Преимуществом ИСП-АЭС является возможность одновременного многоэлементного детектирования, что в совокупности с предварительным ВЭЖХ-разделением позволило рассчитать атомное соотношение элементов в составе ПОМ для всех детектируемых пиков, которые были отнесены к анионам $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$, $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PVW_{11}O_{40}]^{4-}$ (рис. 1).

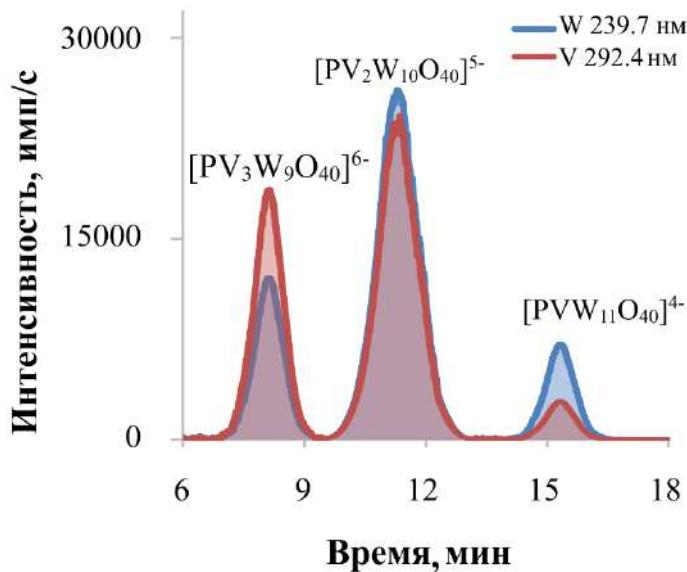


Рис. 1. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма смеси фосфованадовольфраматов

Для подтверждения правильности проведенной идентификации был применен гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00557, <https://rscf.ru/project/23-23-00557/>.

Гидрофобизация наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$: влияние длин углеводородного хвоста на характеристики материала

Воронов А.С., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

Институт химии СПбГУ
a.s.woronor@yandex.ru

Магнитные жидкости (МЖ) обладают уникальным сочетанием текучести и способности взаимодействовать с магнитным полем, представляя большой интерес для практических применений в областях энергетики, биомедицины, охраны окружающей среды.

Перспективным материалом для создания различных МЖ являются наночастицы магнетита. Для предотвращения процессов их окисления и потери магнитных свойств предложено использовать слои органических и неорганических материалов; однако первые не демонстрируют достаточную защитную функцию, а вторые часто имеют толщину, превышающую диаметр наночастиц, что в значительной степени ухудшает их магнитные свойства. Кроме того, часто в качестве жидкой фазы в МЖ используются неполярные растворители – керосин, гептан и другие, что вынуждает проводить гидрофобизацию поверхности магнитных наночастиц.

В данной работе в качестве материала защитного слоя был использован оксид цинка, который представляет собой биосовместимый широкозонный полупроводник, легко образующийся в мягких условиях. Гидрофобизация наночастиц типа ядро-оболочка проводилась с использованием жирных кислот, содержащих в своём составе 6, 8, 9, 12 и 18 атомов углерода (принятые условные обозначения – C6, C8, C9, C12, C18, соответственно).

Согласно данным РФА, и ядра, и композитные наночастицы содержали кристаллическую фазу только магнетита. По данным ПЭМ, средний диаметр ядра Fe_3O_4 составил 13,8 нм, толщина слоя ZnO – 1,3 нм; полученные значения хорошо согласуются с размерами кристаллитов и величинами удельной поверхности. Наличие химически адсорбированных молекул модификатора на поверхности оксидной оболочки было доказано методом ИК-спектроскопии. Элементный состав поверхностного слоя наночастиц определён путём CHN-анализа.

Анализ изменения значений ζ -потенциала и гидродинамического размера для модифицированных наночастиц в водных суспензиях показывает, что наночастицы в суспензиях представлены в виде агрегатов и стабилизированы по стерическому механизму.

Седиментационная устойчивость суспензий полученных наночастиц в полярном/неполярном растворителях была изучена методом турбодиметрии; продемонстрировано, что она закономерно падает/возрастает с увеличением длины углеводородного хвоста, соответственно.

По данным вибрационной магнитометрии, модифицированные образцы демонстрируют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре. При температуре 78К петли магнитного гистерезиса образцов закономерно уширяются. Намагниченность в поле напряжённостью 18000 эрстед уменьшается примерно на 40% при переходе от C6 к C18, и температура блокировки для образцов находилась в диапазоне от 350 до 410К.

Таким образом, нами разработана и апробирована методика гидрофобизации магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$. С позиции сохранения их магнитных характеристик и устойчивости оптимальными модификаторами для гидрофобизации магнитных компонентов МЖ признаны октановая и додекановая кислота.

Автор выражает благодарность специалистам Ресурсных центров СПбГУ: РЦ РДМИ, РЦ МАСВ,

РЦ «Нанотехнологии», РЦ ИТКН, РЦ ОЛМИВ за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00220).

Новый флюоритоподобный молибдат лантана, стабилизированный ванадием в системе $La_5Mo_{3-x}V_xO_{16+\delta}$

Голубович В.С.¹, Пасечник Л.В.¹, Чебышев К.А.²

¹ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия

²ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия
chebyshev.konst@mail.ru

Изучение флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов представляет фундаментальный и практический интерес, ввиду их структурных особенностей и проявляемых различных функциональных свойств. Получение кубической модификации молибдатов большинства РЗЭ требует восстановительных условий или гетеровалентных замещений катионов на ионы с меньшим зарядом [1]. В настоящей работе впервые описано получение стабилизированного ванадием молибдата лантанана с кубической структурой.

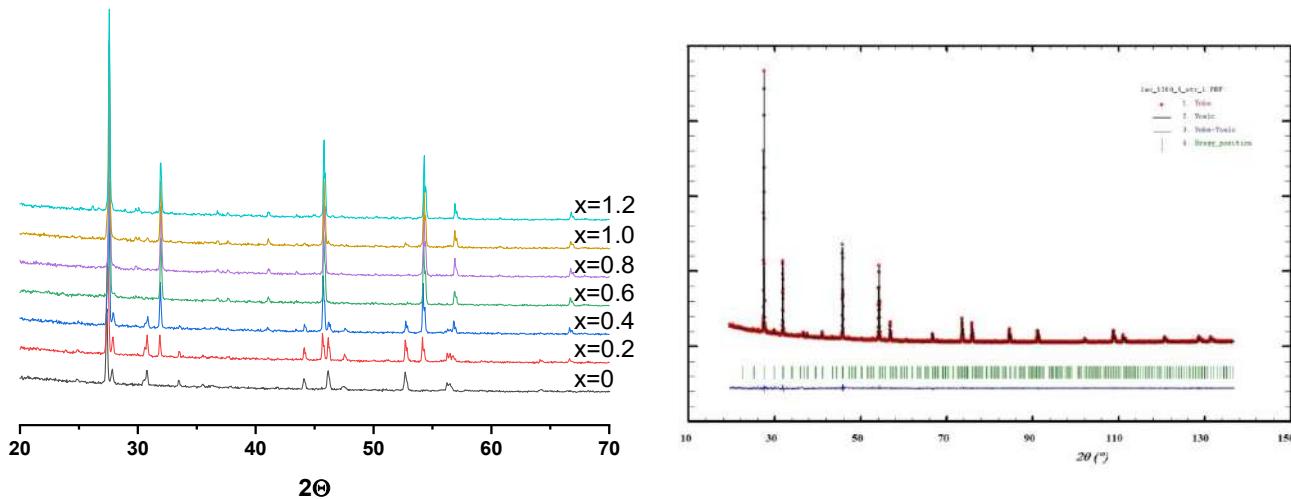


Рис. 1. Дифрактограммы образцов систем $La_5Mo_{3-x}V_xO_{16+\delta}$ после прокаливания при 1200°C (слева) и уточнение методом Ритвельда образца состава $x = 0,8$ (справа)

Методом РФА установлено, что введение ванадия приводит к стабилизации кубической фазы с флюоритоподобной структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, которая не характерна для незамещенного молибдата лантана. Определенная область гомогенности флюоритоподобной фазы составила $0,6 < x < 1$, в пределах которой наблюдается линейное уменьшение параметра элементарной ячейки. Уточнение кристаллической структуры твердого раствора состава $La_5Mo_{2.2}V_{0.8}O_{16+\delta}$ показало, что по сравнению с изоструктурными незамещенными молибдатами неодима и празеодима наблюдается уменьшение изотропного теплового параметра для атомов кислорода в положении $48i$ с сохранением значительного количества вакансий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации 1023031100001-4-1.4.2.

[1] Chebyshev K.A., Ignatov A.V., Pasechnik L.V., Selikova N.I., Get'Man E.I. Investigation of the Heterovalent Substitution Cadmium for Lanthanum in Molybdate La_2MoO_6 . Journal of Chemistry. – 2021. – Article ID 5537048.

Исследование процесса селективного извлечения драгоценных металлов из солянокислых растворов

Горбунова Е.М., Далингер А.Ю.

ВГУИТ
lobanova8686@gmail.com

Для проведения селективного извлечения золота и платины из солянокислых растворов были смешаны модельные растворы с концентрациями $0,4478 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и $0,5982 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ соответственно. Работали по следующей схеме (рисунок 1):

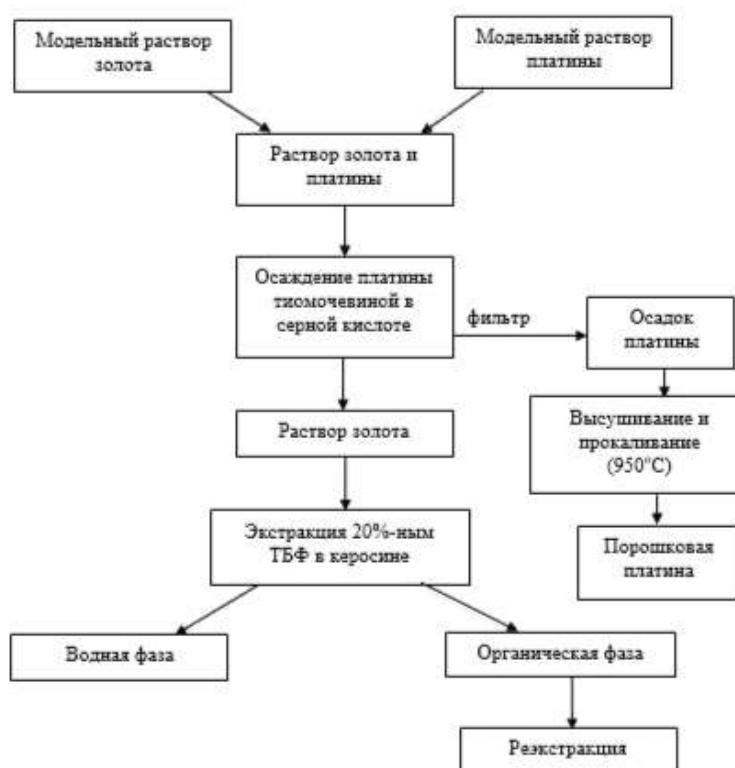


Рис.1. Блок-схема селективного извлечения металлов из солянокислого раствора

К полученному раствору золота и платины добавили раствор тиомочевины в серной кислоте. Образовавшийся осадок отфильтровали, просушили и прокалили 2,5 часа при температуре 950°C [1]. Получили порошковую платину светло-серого цвета. С фильтратом, содержащим золото, провели экстракцию. В качестве экстрагента использовали 20%-ный ТБФ в керосине. Смешали фильтрат с экстрагентом в соотношении 1:1, перемешали в течение 1 мин. После расслоения фаз отдали водную фазу от органической.

После осаждения были спектрофотометрически измерены остаточные концентрации золота и платины, равные $0,4471 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и $0,9571 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ соответственно. Так как концентрация золота не изменилась, делаем вывод, что тиомочевина в серной кислоте не действует на раствор золота. По остаточной концентрации платины рассчитали степень осаждения, которая составила 98,4%.

[1] Способ осаждения платины из хлоридных растворов// Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Усманкулов О.Н. [и др.]. 2022.

Исследование поляризационного сопротивления электродов $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ в электрохимической ячейке генератора кислорода с электролитом Bi_2O_3 – $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$

Дергачева П.Е., Федоров С.В., Белоусов В.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
pdergacheva@imet.ac.ru

Электрохимический генератор кислорода (ЭГК) представляет собой устройство для эффективного производства чистого кислорода (> 99,9 %) из воздуха. Ячейка ЭГК состоит из кислород-ионпроводящего электролита и электрон-проводящих (или смешанно проводящих) пористых электродов. Ячейка нагревается до рабочей температуры (600 – 900 °C) и через нее пропускают электрический ток. На катоде происходит восстановление кислорода, ионы кислорода мигрируют через электролит и окисляются на аноде [1].

Рекордной ионной проводимостью по кислороду (2 См/см при 740 °C) и газоплотностью, которая обеспечивается расплавленными границами зерен, обладает расплавно-оксидный композит Bi_2O_3 – $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ [2]. В свою очередь, рутенат висмута $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ имеет высокую электронную проводимость и каталитическую активность по отношению к окислительно-восстановительным реакциям кислорода. При этом добавление в электроды ионного проводника $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ значительно снижает их поляризационное сопротивление [3].

В данной работе были синтезированы композиционные электролиты Bi_2O_3 – 5 мас. % $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ и Bi_2O_3 – 10 мас. % $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$, а также пористые электроды $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – 20 мас. % $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – 40 мас. % $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$. Проведено измерение электропроводности полученных композитов в температурном интервале 550–800 °C, а также импеданса симметричных ячеек «электрод/электролит/электрод» при 740 °C. Показано, что ячейки обладают стабильным импедансом в течение 5 часов при 740 °C. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования полученных ячеек в ЭГК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда
 РНФ 23-23-00367*

- [1] Dyer P.N., Richards R.E., Russek S.L., Taylor D.M. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production // Solid State Ionics. 2000. V. 134. № 1-2. P. 21-33.
- [2] Belousov V.V., Fedorov S.V. A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells // Chemical Communications. 2017. V. 53. № 3. P. 565.
- [3] Jaiswal A., Hu C.T., Wachsman E.D. Bismuth ruthenate-stabilized bismuth oxide composite cathodes for IT-SOFC // Journal of the Electrochemical Society. 2007. V. 154. P. B1088–B1094.

Гидротермальный синтез магнитных цеолитных композитов для извлечения цезия-137 из водных сред

Драньков А.Н., Балыбина В.А., Савельева Н.Ю., Папынов Е.К.

Департамент ядерных технологий ИНТиПМ ДВФУ, Владивосток, Россия
E-mail: Artur.drankov@gmail.com

Проблема загрязнения воды долгоживущими радионуклидами цезия является актуальной экологической проблемой. Перспективой селективного удаления радионуклидов является разработка простых и эффективных технологий на основе наноструктурированных адсорбентов. В связи с этим текущая работа была направлена на получение наноструктурированных магнитных цеолитных композитов с высокими адсорбционными характеристиками по отношению к ионам цезия.

В ходе гидротермального синтеза были получены порошки магнитного композита при различной температуре, фазовый состав которых представлен на рисунке 1. Согласно данным РФА основной кристаллической фазой всех образцов является магнетит (Fe_3O_4). Кристаллическая фаза алюмосиликата проявляется на рентгенограмме только для образца, полученного при 180 °C (рис. 1а). Данная фаза идентифицирована как карбонатная форма каркасного алюмосиликата нозеана $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)$ (Gesing and Buhl, 1998). При детальном сравнении результатов рентгеновской дифракции для образца, полученного при 180 °C с дифрактограммами эталонных кристаллических фаз видно, что основные дифракционные максимумы 2θ 13.9°, 24.2° и 34.5° соответствуют $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)$, наряду с остальными, которые сопоставимы с дифракционной картиной Fe_3O_4 (рис. 1б).

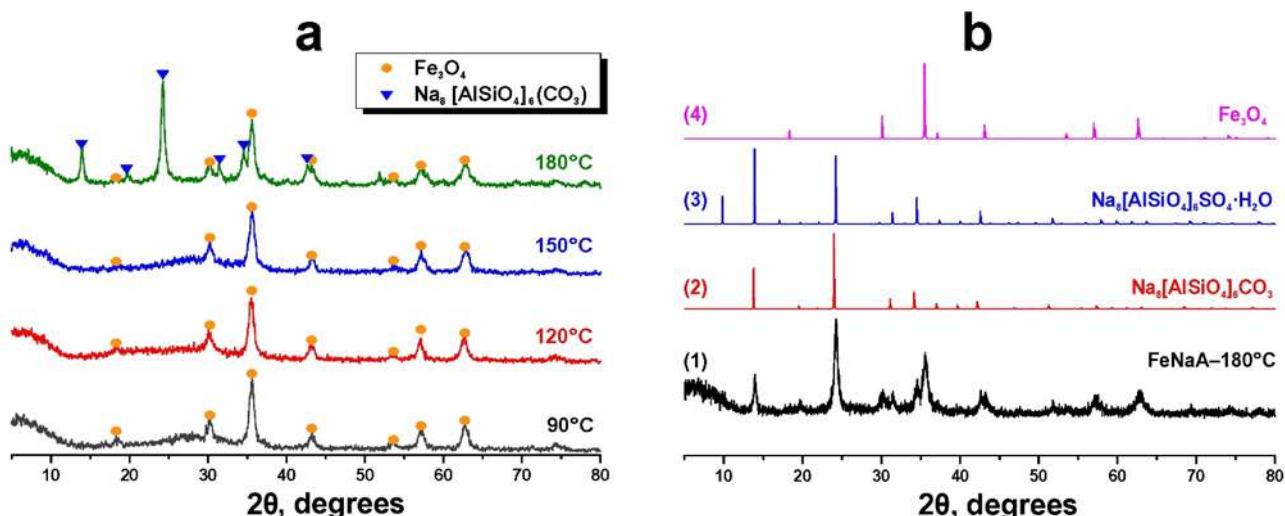


Рис. 1. Дифрактограммы образцов наноструктурированных магнитных композитов: (а) образцы, полученные при различных температурах гидротермального синтеза; (б) сравнение экспериментального образца, полученного при 180 °C, с соответствующими эталонными структурами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-73-01160).

Синтез упорядоченных мезопористых кремнеземов для сорбции полифенольных веществ

Завалюева А.С., Карпов С.И.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
a-kh-01@yandex.ru

Развитие методов пробоподготовки при анализе различных объектов связано с использованием новых материалов с контролируемыми свойствами. Упорядоченные мезопористые кремнеземы характеризуются однородностью распределения пор по размерам, а также сорбционных центров на высоко развитой доступной поверхности. Варьируя условия синтеза, изменяются структура и поверхностные свойства кремнеземов, что может быть использовано для выбора оптимального сорбента.

Сорбенты получали золь-гель методом с гидротермальной обработкой. Для формирования матрицы кремнезема использовали коллоидный щелочной раствор оксида кремния с торговой маркой Ludox-HS-40, в качестве шаблона – триблоксополимер полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксида ($\text{EO}_{20}(\text{PO})_{70}\text{EO}_{20}$) Pluronic P123 и бромид цетилtrimетиламмония. Полученные кремнеземы использовали для сорбции флавоноидов в динамических условиях из индивидуальных и бинарных ацетонитрильных растворов.

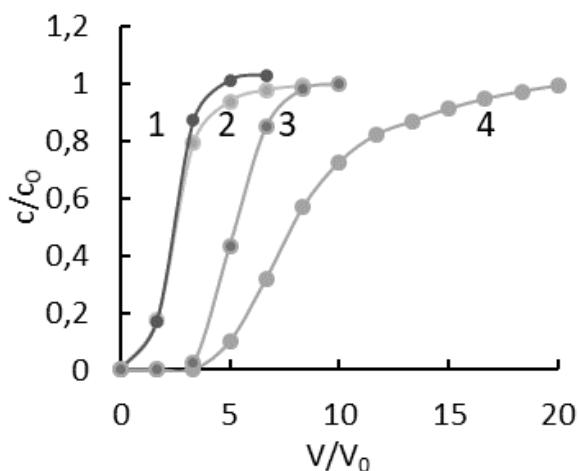


Рис. 1. Выходные кривые сорбции 1 – дигидрокверцетина, 2 – кверцетина, 3 – налингина, 4 – рутина на упорядоченном кремнеземе S1 из индивидуальных ацетонитрильных растворов

Вид выходных кривых (рис. 1) позволяет отметить различия в сорбционной способности синтезированных сорбентов по отношению к агликонам (кверцетин и дигидрокверцетин) и гликозидам (рутин и налингин). Использование упорядоченных кремнеземов при пробоподготовке позволит значительно улучшить метрологические характеристики методик определения полифенольных веществ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Влияние условий термической обработки на люминесцентные свойства европийсодержащих гидроксиапатитов

Зобкова Ю.О., Петракова Н.В., Баранов О.В., Комлев В.С., Баринов С.М.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия
nyo.94@yandex.ru*

В настоящее время особое внимание уделяется разработке нанокристаллических порошков гидроксиапатита (ГА), легированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Комбинация малых размеров кристаллических частиц и наличие легирующих примесей, люминесцентных центров, таких как ионы РЗЭ, обеспечивает высокую эффективность и стабильность люминесценции таких материалов по сравнению с органическими люминофорами [1, 2]. Это позволяет создавать люминесцентные метки для визуализации молекулярных маркеров в клетках и тканях. Настоящая работа направлена на создание люминесцентного биоматериала на основе гидроксиапатита, легированного ионами европия (Eu). Выбор легирующего иона обусловлен наличием оптимального для проникновения через органические структуры диапазона возбуждения и излучения, а также положительными биологическими свойствами [3].

Технологии получения биоматериалов на основе ГА сопряжены с высокотемпературными процессами, таким образом, актуально было бы изучить влияние условий и температуры таких обработок на люминесцентные свойства материалов. Целью настоящей работы было получить порошки гидроксиапатитов, содержащих ионы Eu(3+) (Eu-ГА), и изучить изменение люминесцентных свойств полученных материалов при воздействии температуры.

Получены наноразмерные порошки Eu-ГА, содержащие Eu в количестве 0; 0.39; 0.59 и 1.15 мас.%. При помощи РФА и ИК-спектроскопии установлено, что после термической обработки при 1300 °C в окислительной среде все материалы монофазны, отвечают структуре ГА. Проведены исследования люминесцентных свойств порошков после синтеза и после термической обработки в температурном интервале 400-1300 °C, при облучении источником света в диапазоне длин волн 300-350 нм. Установлено, что порошки Eu-ГА после синтеза проявляют свечение в диапазоне длин волн 400-550 нм, что характерно свечению матрицы (ГА). Термическая обработка способствует формированию полос свечения энергетических переходов 5D0 – 7F_n в ионе Eu(3+), в разной степени зависящих от концентрации ионов Eu и температуры обработки.

Автор выражает благодарность сотрудниками ИОНХ РАН: д.х.н. Козюхину С.А., Архипенко А.А. за помощь в проведении исследований и анализе полученных результатов.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-63-10056,
[https://rscf.ru/project/23-63-10056/»](https://rscf.ru/project/23-63-10056/)*

[1] Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предначертанных для регенерации костной ткани //Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.

[2] Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // Ceramics International. 2020. Vol. 46. № 8. P. 11443–11465.

[3] Zaichick S., Zaichick V., Karandashev V., Nosenko S. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan // Metallomics. 2011. Vol. 3. P. 186–194.

Получение бутоксиацетилацетоната ванадила и его применение в синтезе высокодисперсного V₂O₅

Зубарев А.Э.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия
anton.zubarev.05@mail.ru

Известно, что материалы, состоящие из высокодисперсных (и в частности, нанодисперсных) компонентов, привлекают большой интерес исследователей в связи с их высокой удельной площадью поверхности, активностью, и, как следствие, лучших функциональных свойств (в ряде случаев). Материалы на основе высокодисперсного V₂O₅ перспективны для применения в электрохромных устройствах, газовых сенсорах, ионных аккумуляторах, суперконденсаторах, катализаторах и т.д. [1,2] благодаря химическому составу и строению пентаоксида ванадия. Свойства конкретного материала в высокой степени зависят от особенностей его синтеза, т.к. они влияют на морфологию и кристаллическую структуру продукта. Ввиду этого, представляются востребованными такие методы синтеза материалов, которые обладают большим количеством изменяемых параметров, т.к. это позволяет в рамках одной методики варьировать влияние на структурные особенности продукта. Одним из наиболее удобных с этой точки зрения методов на наш взгляд является золь-гель синтез оксидов с использованием аллоксоацетилацетонатов в качестве прекурсоров. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса получения V₂O₅ золь-гель методом из аллоксоацетилацетоната ванадила, начиная с синтеза самого прекурсора.

На первом этапе было изучено влияние условий получения [VO(C₅H₇O₂)₂] на процесс синтеза бутоксиацетилацетоната ванадила при частичном деструктивном замещении хелатных лигандов (данные процессы контролировались спектральными методами). Затем с помощью ротационной вискозиметрии исследованы процессы гидролиза и поликонденсации гетеролигандных комплексов. Приготовленные дисперсные системы далее подвергались гидротермальной обработке; полученные в результате порошки были исследованы такими методами, как ИК-спектроскопия, РФА, АСМ, РЭМ.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01249,
<https://rscf.ru/project/23-73-01249/>.*

- [1] Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. “Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived (In₂O₃-10%SnO₂)/V₂O₅ films”, Colloids and Interface Science Communications, 2021, V. 43, p. 100452, DOI:10.1016/j.colcom.2021.100452;
- [2] Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. “Microextraction Printing of Hierarchically Structured Thick V₂O₅ Film with Independent from Humidity Sensing Response to Benzene”, Materials, 2021, V. 66, № 9, pp. 1416-1424, DOI: 10.1134/S0036023621090138.

Тест-определение палладия(II) и серебра(I) с использованием кремнезема химически модифицированного меркаптопропильными группами

Зыкова А.И.

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета,
660041, пр. Свободный, 79, Красноярск, Россия,
a-n-n07@mail.ru

Важной тенденцией развития аналитической химии выступает разработка простых и дешевых средств определения состава веществ и материалов. Особый интерес представляют подходы, сочетающие доступность тест-методов с визуальным детектированием и хорошими метрологическими характеристиками инструментальных методов.

Образование в виде разнолигандного комплекса серебра(I) и палладия(II) с привитыми меркаптопропильными группами и дитизона на поверхности химически модифицированного кремнезема, попытались использовать при разработке тест-методик с визуальным детектированием серебра(I) и/или палладия(II) в варианте цветовых шкал, с помощью спектроскопии диффузного отражения (СДО).

Палладий с привитыми меркаптогруппами образует поверхностные комплексы, окрашенные в желтый цвет, серебро не образует. После обработки растворами дитизона, поверхность сорбента с сорбированным палладием(II) окрашивается в темно-красный цвет при $\lambda=540$ нм, а с увеличением содержания серебра(I) на поверхности сорбента развивается оранжевая окраска и усиливается интенсивность полос СДО при 460 нм.

Цветовой шаг визуального восприятия сигнала составил от 2 мкг до 5 мкг на 0,1 г сорбента. Тест-метод пригоден для визуального определения в интервале от 0,02 до 3,5 мкг/мл серебра и от 0,005 до 4,0 мкг/мл для палладия.

Окраска цветовых шкал разнолигандных комплексов палладия(II) и/или серебра(I) с дитизоном устойчива в течение длительного времени (более 3 месяцев).

Предложенная тест-методика использована при определении палладия(II) в растворах после вскрытия автомобильном катализаторе дожига топлива, и определения серебра(I) из медицинского препарата “Протаргол” (рис. 1).

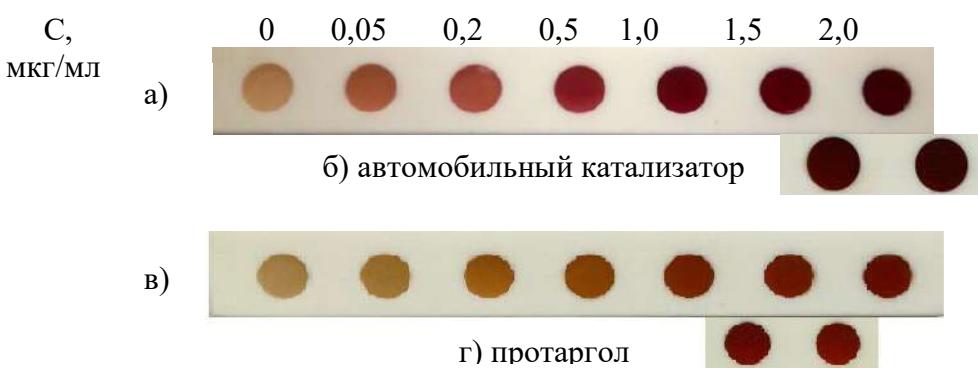


Рис. 1. Фотография цветовой шкалы для визуального определения в виде разнолигандного комплекса палладия(II) (a); серебра(I) (b) с использованием кремнезема химически модифицированного меркаптогруппами; медицинский препарат “Протаргол” (c);

Основа – Силохром С -120, C=0,32 ммоль/г, m_c=0,1 г, V=10 мл, t_{сорбции}=10 мин, C(дитизона)= $5 \cdot 10^{-5}$ М; 0.156–0.166% содержание серебра в протеинате серебра, которое составляет 7.8–8.3% в пересчете на металл.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-10026,
[https://rscf.ru/project/23-23-10026/»](https://rscf.ru/project/23-23-10026/)

Влияние относительной плотности на температуру и скорость горения Ti-C-NiCrAl в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Иванов А.С., Антипов М.С., Столин А.М., Бажин П.М.

Лаборатория Пластического деформирования материалов ИСМАН
ia.ivanov2012@yandex.ru

Разработка материала для защиты деталей и механизмов, от различных видов износа (механический, абразивный, коррозионно-механический и др.) является одной из главных задач инженеров. Использование карбида титана в качестве материала, которые отвечает данным требованиям широко используется в разных отраслях промышленности. Для сочетания таких свойства, как твердость и пластичность в качестве пластификатора в исходную порошковую смесь добавляют Ni, Cr, Fe, NiCr [1] и др. В данной работе в качестве пластификаторы был выбран порошок NiCrAl. На сегодняшний день известен большой ряд методов (литье, высокотемпературное, изостатическое, селективное плазменное спекание и др.) синтеза представленных порошковых реагентов, но каждая технология является ресурсоемкой. Таким образом, в данной работе, в качестве метода синтез предложен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС представляет собой процесс послойного прохождения волны экзотермической химической реакции по образцу. Одно из ключевых преимуществ СВС заключается в том, что выделяемая энергия передается следующему слою, инициируя в нем реакцию горения, значительно снижая энергозатрат из-за использования химической энергии СВС-процесса вместо электрической. Целью данной работы является изучение влияния относительной плотности на температуру и скорость горения шихтовых заготовок.

Относительная плотность шихтовой заготовки является ключевым параметром в температурно-скоростных исследованиях. Для проведения температурно-скоростных исследований были спрессованы шихтовые заготовки массой 35 г, диаметром 25 мм, при давлении прессования 30, 60, 90 и 120 кН. Исследования показали, что с увеличением давления прессования происходит увеличение относительной плотности до 0,72, при этом температура горения достигается до 2400 °C, а скорость горения до 14,7 мм/с.

Установлено, что с увеличением относительной плотности шихтовой заготовки наблюдается повышение температуры и скорости горения. При малых относительных плотностях контакт между частицами слишком мал, в следствии чего происходит их затруднение взаимодействия при горении, а при больших плотностях контакт между частицами значительно больше, что увеличивает отвод тепла из зоны реакции.

[1] Антипов М.С., Бажин П.М., Константинов А.С., Чижиков А.П., Жидович А.О., Столин А.М. Структура, механические и трибологические свойства композиционных покрытий на основе Ti-Cr-C-Ni-Fe // Физ. мезомех. 2023. Т. 26. № 4. С. 117-128

Роль многостенных углеродных нанотрубок в создании композитных материалов

Игнатова Ю.А.¹, Аристова В.М.¹, Зверев С.А.²

¹ИТХТ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, Россия

²Институт дезинфектологии, ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Москва, Россия
julyignatova01@gmail.com

На сегодняшний день значительный интерес в аддитивных технологиях представляет разработка композитных материалов с возможностью контролируемого высвобождения активнодействующих веществ.

Такие композитные материалы уже сегодня широко применяются в медицине, сельском хозяйстве и других отраслях. Так, например, биоразлагаемые полимеры используются в качестве матрицы-носителя для транспортировки лекарственных препаратов, что позволяет повысить их терапевтический индекс и обеспечивает более эффективную и локализованную доставку [1].

Для защиты населения от распространения опасных инфекционных заболеваний необходимы новые подходы с применением композитных материалов с репеллентным или инсектицидным действием. Применение классических форм активнодействующих веществ не всегда способно эффективно отпугивать кровососущих насекомых. Кроме того, не редко встаёт вопрос о безопасности применения таких средств. Поэтому композитные материалы с контролируемым высвобождением репеллентов или инсектицидов могут решить существующие проблемы в области эпидемиологии [2].

Настоящая работа направлена на создание композитного материала с репеллентным действием, а также на исследование влияния углеродных нанотрубок на физико-химические свойства объекта исследования.

В результате проведённых экспериментов было показано, что применение многостенных углеродных нанотрубок, за счёт их электропроводящих свойств, способствует контролируемому высвобождению репеллента ДЭТА из композитного материала. Обнаружено, что при приложении невысокого напряжения до 5 В происходит высвобождение ДЭТА в воздухе с концентрацией до 9 мг/м³.

Полученные результаты свидетельствуют о пригодности применения углеродных нанотрубок для создания репеллентных материалов.

[1] Kamaly N. et al. Degradable controlled-release polymers and polymeric nanoparticles: mechanisms of controlling drug release //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 4. – С. 2602-2663.

[2] Mapossa A. B. et al. Mosquito-repellent controlled-release formulations for fighting infectious diseases //Malaria journal. – 2021. – Т. 20. – С. 1-33.

Получение хром-молибденового покрытия на стали ЭП823-Ш из кислого сульфатного электролита

Исаев Р.Ш., Джумаев П.С.

Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», Москва
rsisayev@mephi.ru

Внутренняя поверхность оболочек твэлов из ферритно-мар滕ситной стали ЭП823-Ш, планируемые к использованию в реакторе БРЕСТ-ОД-300 подвержены неравномерной коррозии до 150 мкм [1]. Риски уменьшения толщины стенки твэльных трубок из-за коррозии делают актуальным разработку мер для ее предотвращения. Разработка методов защиты внутренней поверхности оболочки предполагает анализ физико-химических процессов, происходящих на внутренней стороне оболочки за счет взаимодействия с топливом, содержащимся в нем примесями и продуктами деления, а также особенностей проявления эффектов коррозионного воздействия. Для снижения степени взаимодействия топлива с оболочкой твэла, необходимы дополнительные меры увеличения коррозионной стойкости оболочек твэлов. Одним из вариантов решения этой проблемы может быть применение хромсодержащего покрытия.

На хромистых сталях электроосаждение хромсодержащего покрытия затруднено из-за оксидной пленки на поверхности. Оксидную пленку при хромировании хромистых сталей растворяют с применением фтористых электролитов. Еще одной особенностью таких электролитов является то, что составе имеется минимум два катализатора (сульфат и фторид ионы). Это дает больший выход хрома по току. Главным недостатком фтористых электролитов хромирования, является высокая агрессивность ионов фтора, которая приводит к образованию на нерастворимом свинцовом аноде фторида свинца, а также ионы фтора вызывают коррозию катода(изделия) и оборудования ванны электроосаждения [2].

Для решения данной задачи было проведено электроосаждение хром-молибденового покрытия с использованием постоянного тока из сульфатного электролита, содержащего CrO_3 , H_2SO_4 , H_2MoO_4 . Было получено покрытие с высокой адгезией к поверхности стали ЭП823-Ш. Это покрытие показало высокую коррозионную стойкость в среде имитаторов продуктов деления (CsI , Te) и свинце при температуре 650 °C. В процессе коррозионных испытаний в свинце на поверхности хромовых покрытий наблюдается фронтальная коррозия с образованием плотной равномерной оксидной пленки толщиной до ~ 600 нм с хорошей адгезией к хромовому покрытию. Проникновения кислорода и свинца в сталь под покрытие не обнаружено.

[1] Грачев А. Ф. и др. Результаты исследования твэлов реактора типа БРЕСТ со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом, облученных в БОР-60 и БН-600 //Атомная энергия. – 2018. – Т. 125. – №. 5. – С. 278-284.

[2] Котомчин А. Н., Ляхов Ю. Г. Анализ электролитов хромирования для восстановления и упрочнения деталей машин //Вестник Приднестровского университета. Серия: Физико-математические и технические науки. Экономика и управление. – 2017. – №. 3. – С. 113-119.

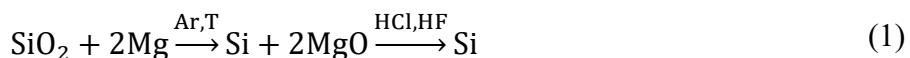
Кремниевый анод для литий-ионных аккумуляторов, полученный методом магний-термического восстановления диоксида кремния

Кислов Д.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия
kislovda@igic.ras.ru

Кремний является перспективным кандидатом на роль анода в литий-ионных аккумуляторах. Теоретическая удельная ёмкость кремния почти в 10 раз выше ёмкости традиционного графита (3579 мА·ч/г против 372 мА·ч/г соответственно). Однако кремний обладает низкой циклической стабильностью из-за значительного изменения его кристаллической структуры в объёме в ходе протекания процессов внедрения-экстракции катионов лития (более 300 %) [1]. Эффективной стратегией повышения стабильности кремния является использование различных наноразмерных структур (менее 150 нм), таких как наночастицы, нанотрубки, нанонити и др. [2]. Но применение таких материалов на практике затруднено в связи с невозможностью достижения высокой удельной загрузки материала в электродном слое на их основе, сложности производства и высокой стоимости. В связи с этим существует потребность в разработке новых и недорогих микроразмерных материалов, имеющих наноструктурированную морфологию.

В данной работе методом магний-термического восстановления был получен кремниевый анодный материал по следующей схеме:



Отжиг реакционной смеси, состоящей из кварцевой муки и порошка магния, проводили в токе аргона при температуре 650 °С. Далее полученные материалы последовательно промывали растворами соляной, плавиковой кислот, водой и сушили на воздухе. Фазовый состав и морфология образцов охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного микроанализа. По данным РФА полученные после высокотемпературного отжига материалы наряду с целевой фазой (кремнием) содержат также оксид магния, его силицид и непрореагировавший диоксид кремния. Согласно данным РЭМ и энергодисперсионного микроанализа обработка кислотами приводит к получению микрочастиц кремния с незначительной примесью магния, по всей видимости, его силицида. Были проведены электрохимические испытания полученного кремниевого материала в модельной полужачайке монетного типа с литиевым противоэлектродом в гальваностатическом режиме.

[1] Boukamp B.A. et al. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. – Journal of the Electrochemical Society, 1981.

[2] Li J. Y. et al. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries. – Materials Chemistry Frontiers, 2017.

Разработка методов получения кристаллических ортофосфатов церия(IV) заданной микроструктуры

Козлова Т.О.¹, Тронев И.В.^{1,2}, Шейченко Е.Д.^{1,2}, Васильева Д.Н.^{1,2}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
tasiok@mail.ru

Кристаллические ортофосфаты церия(IV) рассматривают в качестве альтернативы оксидным материалам, используемым в солнцезащитной косметике, ввиду их биосовместимости, а также высокой химической и термической стабильности фосфатной матрицы. Известные способы синтеза кристаллических ортофосфатов церия(IV) обычно приводят к получению микронных частиц. Поскольку микроструктура материалов в значительной степени может определять их свойства, в т.ч. фотопротекторные, в рамках данной работы была рассмотрена возможность ее направленного изменения, как за счет физического воздействия (ультразвуковая обработка), так и за счет химической модификации. В последнем случае использовали метод возникающих реагентов, реализуемый в процессе гидротермального синтеза церийфосфатных аммонийсодержащих фаз с применением в качестве реагентов гексаметилентетрамина (ГМТА) и мочевины.

На примере кристаллических ортофосфатов церия(IV) состава $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$ было показано, что применение ультразвуковой обработки как исходного церийфосфатного раствора, так и получаемого из него церийфосфатного геля, позволяет уменьшить размер частиц в продуктах, определяемый из данных рентгенофазового анализа и фотографий растровой электронной микроскопии. При этом выявлено, что увеличение интенсивности ультразвукового воздействия в совокупности с использованием гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси, позволяет получить монодисперсные частицы двойных ортофосфатов церия(IV) наименьшего размера (до ~ 60 нм).

Исследована возможность направленного изменения микроструктуры кристаллических ортофосфатов церия(IV) состава $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ за счет замены используемого для гелирования церийфосфатного раствора электролита с NH_4OH на ГМТА или мочевину в аналогичных концентрациях. В случае использования ГМТА показано формирование фазы $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ только при непродолжительном времени синтеза (до 15 мин), достигаемом с помощью микроволнового нагрева реакционной смеси, в то время как в условиях обычной гидротермальной обработки (24 ч) образовалась фаза монацитита. При использовании мочевины фаза $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ была получена также и при низких концентрациях электролита (0.5 М) в условиях гидротермального синтеза. При этом размер ОКР продуктов, полученных методом возникающих реагентов, составлял менее 100 нм.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10088,
<https://rscf.ru/project/23-73-10088/>*

Фотокаталитическая активность композита Ag-Ag₂CrO₄, полученного методом послойной химической сборки

Лобинский А.А., Теневич М.И.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
lobinski.a@mail.ru

Среди неорганических соединений переходных металлов оксиды хрома широко применяются как фотокатализаторы расщепления воды, противокоррозионные покрытия, а также материалы для литий-натрий-ионных аккумуляторов. Оксид хрома Ag₂CrO₄, обладающий шириной запрещенной зоны около 1,75 эВ, отличается превосходной фотокаталитической активностью благодаря интенсивному поглощению в области видимого света и является многообещающим кандидатом для материала фотоанода [1].

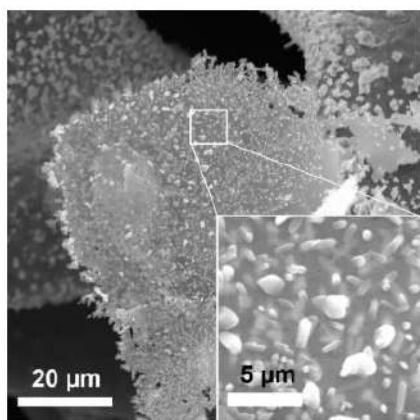


Рис. 1. СЭМ изображение микрокристаллов композита Ag-Ag₂CrO₄

В данной работе впервые с использованием метода послойной химической сборки (ПХС) были синтезированы микрокристаллы композита Ag-Ag₂CrO₄. Метод ПХС позволяет проводить контролируемый рост кристаллов из жидкой фазы в “мягких” условиях синтеза [2]. Материал был образован массивом двумерных микрокристаллов размером 0,3 - 2 мкм (Рис. 1). Результаты элементного и рентгенофазового анализа подтвердили химический и фазовый состав соединения. Были проведены измерения в фотоэлектрохимической ячейке в различном диапазоне длин волн. Полученный материал продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения воды с выделением водорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 21-73-10070)*

[1] Ouyang S., Li Z., Ouyang Z., Yu T., Ye J., Zou Z. Correlation of crystal structures, electronic structures, and photo-catalytic properties in a series of Ag-based oxides: AgAlO₂, AgCrO₂ and Ag₂CrO₄ // J. Phys. Chem. C 112 (2008) 3134-3141.

[2] Ratnayake S.P., Ren J., Colusso E., Guglielmi M. SILAR deposition of metal oxide Nanostructured films // Small (2021) 2101666.

Эффект концентрационного тушения трикальцийфосфата, допированного ионами Er^{3+}

**Мальцев С.А., Петракова Н.В., Зобкова Ю.О., Баранов О.В., Фомин А.С.,
Ашмарин А.А., Комлев В.С.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва, Россия
sergmaltssev97@mail.ru*

В области разработки керамических материалов медицинского назначения фосфаты кальция привлекают значительное внимание, благодаря их биологической совместимости с тканями организма и способностью замещать и восстанавливать функции поврежденной костной ткани. Для обеспечения успешной имплантации и реабилитации необходимы неинвазивные методы диагностики, такие как рентгенография и компьютерная томография. Однако эти методы имеют недостатки, такие как использование токсичных контрастных веществ и вредных излучений (рентгеновского и ультрафиолетового (УФ)), которые могут привести к негативным последствиям [1]. Создание биосовместимого и биоактивного люминесцентного материала, способного производить электромагнитные волны в инфракрасном (ИК) диапазоне, на основе трикальцийфосфата (ТКФ), допированного ионами эрбия (Er^{3+}) от 0.1 до 5 атм.%, позволит преодолеть данные ограничения. Ионы Er^{3+} являются универсальными люминесцентными центрами, так как имеют множество излучательных переходов в видимой и ИК-областях [2]. Тем не менее, инфракрасное излучение является более предпочтительным, так как обладает большей проникающей способностью, чем видимое излучение, но при этом оно менее вредно, чем УФ- и рентгеновское излучения [1].

Целью работы являлось получение и исследование порошков ТКФ, допированных ионами Er^{3+} . Синтез ТКФ проводили методом осаждения из растворов нитратов металлов и гидрофосфата аммония. Значение pH поддерживали на уровне 7. Полученный осадок отфильтровывали и высушивали, после чего прокаливали при температуре 1000 °C.

По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что порошки являются преимущественно однофазными и не содержат примесных фаз. Методом БЭТ установлено, что частицы порошков после синтеза имеют размер 20-25 нм. Методом фотолюминесцентной спектроскопии получены спектры для ТКФ:Er(0.1-5%), характеризующие антистоковое излучение.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-63-10056.

- [1] F. Chen et al. Multifunctional $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ dual-doped calcium phosphate vesicle-like nanospheres for sustained drug release and imaging – Biomaterials, 2012, Vol. 33, P. 6447-6455.
- [2] А.Н. Грузинцев, Бартхоу К., Беналул П. Люминесцентные свойства светодиодов на основе арсенида галлия с антистоксовым люминофором $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Er}, \text{Yb}$ – Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 3, с. 365-369.

Функциональные свойства светопоглощающих плёнок гибридных галогеноплюмбатов состава $(FA_{0.98}MA_{0.02})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.98}Br_{0.02})_3$ с добавками PbI_2

Мисютин В.А., Белич Н.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах
misyutinva@my.msu.ru*

Изобилие солнечной энергии на поверхности земли делает ее многообещающим кандидатом для удовлетворения долгосрочных потребностей в добычи энергии. Недавно открытый новый класс материалов для солнечной энергетики – гибридные органо-неорганические перовскиты ABX_3 (A =катион метиламмония (MA^+), катион формамидиния (FA^+), Cs^+ ; $B=Pb^{2+}, Sn^{2+}$; $X=I^-, Br^-$) – считается крайне перспективными благодаря высокому КПД перовскитных солнечных элементов и их потенциальной дешевизной.

Введение добавок иодида свинца в светопоглощающих плёнок гибридных перовскитов – один из самых распространённых способов увеличения КПД перовскитных солнечных элементов. Однако, также известно, что избыток PbI_2 в плёнке перовскита может приводить к ускорению фотодеградации материала. Целью исследования является установление зависимости влияния добавки хлорида метиламмония и PbI_2 в раствор прекурсоров перовскита на морфологию и функциональные свойства светопоглощающих плёнок.

Используя растворный метод – спин-коатинг, в ходе работы была сделана серия тонких плёнок гибридного перовскита $(FA_{0.98}MA_{0.02})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.98}Br_{0.02})_3$, отожжённых при $125\ ^\circ C$ в течение 30 и 60 минут, в качестве хлоридного прекурсора был использован $MACl$ с массовой долей 30%, а также добавка PbI_2 от 0 % до 15 %. Согласно данным рентгенофазового анализа, содержание PbI_2 в плёнках закономерно увеличивается при увеличении добавки PbI_2 в смесь прекурсоров, что так же косвенно подтверждается данными растровой электронной микроскопии – на поверхности плёнок наблюдаются характерные плоские гексагональные кристаллы PbI_2 .

Было выявлено оптимальное количество добавки PbI_2 , при котором наблюдается наибольшая интенсивность фотолюминесценции образцов: отжиг 30 мин – 12.5 % PbI_2 ; отжиг 60 мин – 0 % PbI_2 (при отжиге в течение 60 мин в образцах без добавки образуется примесь PbI_2). По данным фотолюминесцентной спектроскопии наименьшая фотостабильность в инертной атмосфере наблюдается у образцов с добавками PbI_2 от 12.5 % до 15 %, сравнимой фотостабильностью обладают образцы от 0 % до 10 %, наилучшей – с недостатком PbI_2 . Также выявлен сдвиг максимума интенсивности фотолюминесценции в синюю область у образцов с добавками PbI_2 от 12.5 % до 15 %.

Изготовлены прототипы солнечных элементов на основе плёнок

$"(FA_{0.98}MA_{0.02})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.98}Br_{0.02})_3 + MACl + PbI_2"$

с архитектурой "ITO / PTAА / MgF_2 / перовскит / C_{60} / BCP / Cu / Al_2O_3 ". Установлено, что в диапазоне содержания PbI_2 от 0 до 10 % наибольший средний КПД (~17.7%) достигается у образцов с добавкой 7.5 % PbI_2 , средний КПД контрольных образцов без добавки составляет ~15.4%.

Анализ пероксидазоподобной активности нанодисперсного WO₃

Новоселова К.Н.^{1,2}, Тронев И.В.^{1,2}, Баранчиков А.Е.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

² НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия
ivtronev@edu.hse.ru, knnovoselova@edu.hse.ru

В последние годы на ряде примеров установлено, что неорганические вещества в нанодисперсном состоянии могут участвовать в биохимических процессах, выполняя при этом функции природных энзимов. Данный факт является крайне необычным и меняет представление о характере влияния наночастиц на живые системы. Неорганические наночастицы, проявляющие функции энзимов, были выделены в отдельный класс биомиметиков – “наноэнзимов” (нанозимов). Одним из перспективных нанозимов является нанодисперсный оксид вольфрама(VI), известный своими антибактериальными свойствами, а также селективной токсичностью по отношению к опухолевым клеткам, особенно под действием УФ-облучения. Оценка ферментоподобных свойств нанодисперсного WO₃ важна в контексте изучения его влияния на организм и потенциального применения в медицинских препаратах. На основании высокой редокс-активности триоксида вольфрама можно предположить, что материалы на его основе могут проявлять свойства ферментов оксидоредуктаз, в том числе пероксидаз.

Целью данной работы стало получение нанодисперсного оксида вольфрама(VI) с помощью различных подходов и исследование пероксидазоподобной активности полученных материалов. Стабильные золи WO₃ были получены следующим путем: с использованием ионообменной методики из раствора вольфрамата натрия Na₂WO₄ (размер частиц 3 нм); отжигом порошка В-паравольфрамата аммония (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O (размер частиц 80 нм) и гидротермальной обработкой вольфрамата натрия Na₂WO₄ в 0.05M водном растворе полиэтиленгликоля (размер частиц 40 нм).

Образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, динамического рассеяния света, ИК-спектроскопии и УФ-видимой спектроскопии поглощения. Исследование пероксидазоподобной активности проводили с помощью хемиллюминесцентного метода, используя в качестве молекулы-зонда люминол. Измерения проводили в 0.1 М фосфатном буферном растворе (pH 7.4) в условиях, приближенных к физиологическим (37°C). Установлено, что полученные золи оксида вольфрама(VI) являются прооксидантами и проявляют пероксидазоподобную активность.

Публикация подготовлена в ходе работы (№24-00-036) в рамках Программы «Научный фонд Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ)».

Влияние растворителя на пористую структуру и сорбционные свойства гидрофобных аэрогелей на основе SiO_2

Полевой Л.А.¹, Баранчиков А.Е.¹, Санджиева Д.А.²

¹*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН*

²*РГУ нефти и газа им. Губкина, Москва, Россия*

polevoi.leohnard@yandex.ru

Аэрогели, представляющие собой твердые тела с большим объемом пор (до нескольких десятков $\text{см}^3/\text{г}$) и низкой плотностью (до $0,001 \text{ г}/\text{см}^3$), успешно применяются в качестве сорбентов [1]. При этом в литературе практически не встречаются работы, в которых бы изучалось применение гидрофобных аэрогелей SiO_2 для сорбции нефти, которая при разливах на море угрожает многим морским животным [2].

Выбор растворителя на стадии золь-гель перехода позволяет влиять как на объем будущего аэрогеля, так и на его микроструктуру посредством контроля скорости гидролиза. Целью данной работы стало повышение сорбционной емкости гидрофобных аэрогелей с использованием различных растворителя на стадии гелирования. Для достижения цели были решены следующие задачи: получение гидрофобных аэрогелей путем согидролиза метилтриметоксисилана и тетраэтоксисилана в этаноле, изопропаноле и н-бутаноле с последующей сушкой гелей в сверхкритическом CO_2 ; характеристизация полученных материалов с помощью методов ИК-спектроскопии, пикнометрии и низкотемпературной сорбции азота, измерения угла смачивания водой материалов.

В ходе работы было установлено, что полученный в этаноле аэрогель имел больший объем мезопор ($3 \text{ см}^3/\text{г}$), чем полученный в изопропаноле ($2 \text{ см}^3/\text{г}$), но из-за более высокой кажущейся плотности обладал меньшим объемом макропор ($9 \text{ см}^3/\text{г}$ – в этаноле, $12 \text{ см}^3/\text{г}$ – в изопропаноле). Наибольший объем мезопор ($6 \text{ см}^3/\text{г}$) имел аэрогель, полученный в н-бутаноле, объем макропор составил $12 \text{ см}^3/\text{г}$. Имея почти одинаковую гидрофобность ($130\text{--}135^\circ$), аэрогели показали различную сорбционную емкость (по тяжелой нефти): 8, 10 и 11 $\text{г}/\text{г}$ для этанола, изопропанола и н-бутанола соответственно. Вероятно, это различие в емкости обусловлено различной кажущейся плотностью аэрогелей, которая в свою очередь определяется более высокой растворимостью SiO_2 в этаноле, чем в других спиртах. Более высокая растворимость способствует реакции деполимеризации и переосаждению SiO_2 с образованием более плотной структуры (синерезис) [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ 22-13-00410

1. Hüsing N., Schubert U. // Angew. Chemie Int. Ed. 1998. V. 37. № 1–2. P. 22. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980202\)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I)
2. Emenike E.C., Adeleke J., Iwuozor K.O. et al. // J. Water Process Eng. 2022. V. 50. № November. P. 103330. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103330>
3. Iler R.K. // The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, Wiley, New York, 1979

Вольтамперометрическое определение пиридоксина на электродах, модифицированных тетра-4-сульфофтaloцианином кобальта

Постнов А.С.¹, Кованова М.А¹, Ващурин А.С.²

¹ Кафедра неорганической химии ИГХТУ, Иваново, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
whoaskcat@gmail.com

Известно, что наиболее стабильной формой витамина В₆ является пиридоксин, что обуславливает ее применение в лечении и профилактике ряда заболеваний. В настоящее время в аналитической химии существует проблема экспрессного, селективного и чувствительного определения витамина В₆. В этой связи большой интерес представляют электрохимические методы, использующие разнообразные химически модифицированные электроды (ХМЭ) [1]. Особое место в группе модификаторов токопроводящих материалов занимают тетрапиррольные макрогетероциклические соединения [2].

Целью настоящей работы является оценка возможности применения золотого и платинового электродов, химически модифицированных тетра-4-сульфофтaloцианином кобальта(II), для количественного определения витамина В₆ в водном растворе.

В работе была экспериментально подобрана и оптимизирована методика модификации поверхности токопроводящих материалов для получения устойчивых аналитических сигналов, затем методом циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства пиридоксина в среде фосфатного буфера (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ pH 7.2) на немодифицированном и химически модифицированном золотом и платиновых электродах, определены оптимальные условия получения аналитического сигнала.

Дано теоретическое обоснование механизма окисления витамина В₆ на ХМЭ. Из результатов, представленных в работе, следует, что предлагаемый вольтамперометрический метод с модифицированными золотым и платиновым электродами обладает хорошей точностью определения витамина В₆ в реальных объектах и может быть использован в анализе фармпрепаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] Будников Г.К., Евтушин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии, медицине. – М.: Лаборатория знаний, 2020.

[2] Ващурин А.С., Бобров А.В., Ботнарь А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литрова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Таракасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В. Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2023, 66(7), 76–97.

Влияние добавки B_2O_3 на ионную проводимость $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{0.1}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ со структурой NASICON

Пыркова А.Б.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
 ab.bocharova@mail.ru

Литий-титан фосфат со структурой NASICON является одним из перспективных твердых электролитов, однако значение его ионной проводимости (10^{-7} См/см) значительно уступает уже имеющимся жидким аналогам. Как известно, увеличения проводимости таких соединений можно добиться путем подбора состава и метода синтеза. Ранее нами были исследованы соединения литий-титан фосфата, содопированные цирконием и алюминием $Li_{1+y}Al_yZr_xTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($x = 0-0.2$, $y = 0-0.2$), в результате чего определен состав $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{0.1}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ с наибольшим значением проводимости. Для оптимизации микроструктуры полученного материала был выбран метод внесения спекающей добавки. Считается, что использование такой добавки может обеспечить более плотную микроструктуру и уменьшить площадь границ зерен, что, в свою очередь, увеличит проводимость керамики. Одной из известных спекающих добавок является оксид бора (B_2O_3), который ранее уже продемонстрировал потенциал в изменении свойств твердых электролитов.

Таким образом, целью работы было исследование влияния спекающей добавки оксида бора на ионную проводимость $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{0.1}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ со структурой NASICON.

Материал состава $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{0.1}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ был синтезирован золь-гель методом с температурой конечного отжига 900 °C в течение 10 часов. Образцы разной концентрации (1, 2 и 4%) оксида бора с B_2O_3 получали 2 способами: путем внесения на стадии синтеза и к готовому фосфату. Характеризацию составов проводили с использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК, КР спектроскопии и ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{7}Li . Рассчитаны параметры элементарной ячейки всех составов. Обнаружено, что образцы, приготовленные добавлением оксида бора к уже готовому фосфату, содержат примесь $LiTiPO_5$, при этом рентгенограммы образцов, полученных при добавлении оксида бора к прекурсору на стадии синтеза, содержат только рефлексы, соответствующие $LiTi_2(PO_4)_3$. Для всех материалов методом импедансной спектроскопии получены зависимости ионной проводимости от температуры и рассчитаны энергии активации переноса Li^+ , которые находятся в диапазоне 26–32 кДж/моль. Показано, что в случае введения B_2O_3 на стадии синтеза часть ионов B^{3+} встраивается в решетку $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{0.1}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, тогда как избыток допанта локализуется на поверхности с формированием рентгеноаморфных фаз, что приводит к некоторому повышению проводимости керамики с 2.5×10^{-4} до 2.9×10^{-4} См/см при 25 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-19-00642)

Получение и исследование композиционного материала на основе восстановленного оксида графена и наночастиц родия

Рассказов И.Е.^{1,2}, Иони Ю.В.²

¹МИСИС

²ИОНХ РАН

rasskazov.iv@yandex.ru

Восстановленный оксид графена - материал, получаемый при химическом или термическом восстановлении оксида графена, привлекает внимание материаловедов благодаря своим свойствам и перспективам применения [1]. Термин восстановленный оксид графена (ВГО) используют для отличия его от малослойного графена, так как материал, получаемый термическим или химическим восстановлением оксида графена, имеет уникальные свойства, сильно отличные от свойств графена [2]. ВГО содержит некоторое количество функциональных поверхностных групп, и большое количество дефектов из-за специфики методов его получения. Остаточные кислородсодержащие группы, насыщенная электронной плотностью графеновая поверхность и дефекты могут выступать в качестве активных центров для осаждения наночастиц на ВГО с целью создания композитов. Композиты на основе ВОГ приобретают все большую значимость, так как плоская поверхность ВОГ обеспечивает стабилизацию наночастиц, предотвращая их агрегацию и окисление, и увеличивает площадь их поверхности, что повышает каталитическую активность наночастиц. В то же время наночастицы увеличивают межслоевые расстояния в графеновых слоях в ВГО, не давая им агрегировать до структуры графита, что позволяет сохранить уникальные физические свойства ВГО.

В данной работе был получен и исследован композиционный материал на основе восстановленного оксида графена и наночастиц родия. Для его получения в дисперсию ОГ добавлялась соль родия, растворенная в метаноле, а после перемешивания в течение 24 часов в смесь добавлялся NaBH₄. Через 24 часа смесь промывалась на вакуумном насосе до нейтрального pH и сушилась в печи при температуре 60°C. Композит был исследован и охарактеризован с помощью СЭМ, ПЭМ, РФА, ИК и КР-спектроскопии. Показано, что наночастицы родия дисперсно распределены на поверхности ВОГ, средний диаметр наночастиц родия составляет 6 нм. Полученные наночастицы могут быть использованы в качестве катализаторов в процессах гидрирования, кросс-сочетания, гидроформилирования, а также в реакции электрокаталитического разложения воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 22-19-00110

[1] H. Kumar, R. Sharma, A. Yadav, R. Kumari, Recent advancement made in the field of reduced graphene oxide-based nanocomposites used in the energy storage devices: A review, Journal of Energy Storage, 33 (2021) 102032.

[2] ISO/TS80004-13:2017 Nanotechnologies—Vocabulary—Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials, in.

Новые подходы к созданию материалов с репеллентным действием на основе оксидов алюминия, циркония и кремния

Селиванова А.А.¹, Зверев С.А.², Андреев С.В.²

¹ИТХТ имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, Россия

² Институт дезинфектологии ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Москва, Россия
annselivanova17@gmail.com

Одним из основных способов защиты людей от нападения кровососущих насекомых является использование репеллентных средств и материалов на их основе, однако существующие формы применения не всегда эффективны, поэтому данная проблема привлекает к себе пристальное внимание и заставляет искать новые пути её решения [1]. В этой работе рассматривается возможность использования оксидов алюминия, циркония, кремния в качестве носителей для репеллентов ДЭТА и ИР3535, которые могут быть использованы для создания защитной одежды от кровососущих насекомых и членистоногих.

Для решения существующей проблемы целью настоящего исследования являлась разработка текстильных материалов на основе оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 phenyl (привитая фенильная группа) с репеллентным действием.

Ранее нами были получены результаты, подтверждающие сорбцию репеллентов ДЭТА и ИР3535 на оксиды Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 phenyl. Выбранные оксиды обладают сорбционными свойствами благодаря своей морфологии, что позволяет инкорпорировать репелленты на их поверхность. На основании полученных данных инкорпорированные репеллентами соединения были нанесены на арамидную ткань и зафиксированы на её поверхность полиэфирным биндерным соединением, что позволило получить текстильный материал с репеллентными свойствами.

Полученные текстильные материалы изучены методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией для определения степени выхода репеллента из материи и его эффективной концентрации.

[1] Германт О. М., Ушакова Е. В., Ахметшина М. Б., Рославцева С. А. Репелленты в индивидуальной защите людей от кровососущих членистоногих. М.: ФБУН «ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 2023. 144 с.

Оценка пероксидазоподобной активности ряда средне- и высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов

Селиверстов Е.С., Тарасенко Е.А., Лебедева О.Е.

НИУ «БелГУ», Белгород, Россия
seliverstov.evgeniy.s@gmail.com

Природные ферменты являются высокоеффективными селективными катализаторами в биологических реакциях, однако они имеют ряд ограничений: сложность выделения и очистки, нестабильность в широком диапазоне условий, и, как следствие – высокую стоимость, что сильно затрудняет их практическое применение. В связи с этим возрастающее количество исследований ориентируется на разработку искусственных альтернатив энзимам, которые бы имитировали их катализическую активность, при этом не обладая вышеупомянутыми минусами. Последнее поколение искусственных ферментов представлено наноматериалами с ферментоподобной активностью, обобщенно называемыми нанозимами [1]. В настоящее время получены нанозимы на основе наночастиц металлов, оксидов, углеродных материалов, металлогорганических каркасов (MOF) и др. В последние несколько лет был обнаружен высокий потенциал слоистых двойных гидроксидов (СДГ) как основы для нанозимов [2].

Образцы слоистых двойных гидроксидов с возрастающим количеством катионов от Mg/Al до MgNiCo/AlInSc были синтезированы механохимическим способом. Соответствие фазового и элементного составов ожидаемым были подтверждены методами РФА и элементного картирования. Пероксидазоподобную активность полученных образцов оценивали с помощью стандартного теста с использованием готового стабилизированного водного раствора 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) (TMB Core+, Biorad). Характерная полоса окисленного ТМБ регистрировалась спектрофотометрически, начиная с пятикатионного образца MgNiCo/AlIn, что, предположительно, можно связать с введением в состав кристаллической решётки СДГ иона кобальта. Тем не менее, образец бинарного СДГ состава Co/Al не продемонстрировал подобного результата, что может свидетельствовать в пользу возникновения пероксидазоподобной активности у высокоэнтропийных образцов за счёт искажений кристаллической решётки, вызванных существованием катионов металлов с отличающимися ионными радиусами, и способствующих обмену электронами с субстратом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда,
проект № 24-23-00182*

[1] Wang Q. et al. Nanozyme: An emerging alternative to natural enzyme for biosensing and immunoassay //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2018. – Т. 105. – С. 218-224.

[2] Jouyban A., Amini R. Layered double hydroxides as an efficient nanozyme for analytical applications //Microchemical Journal. – 2021. – Т. 164. – С. 105970.

Использование модифицированного активированного угля как сорбента ионов металлов из водных растворов

Стоянова А.Д.¹, Гайдукова А.М.¹, Мухин В.М.²

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

²*АО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия
stoyanova.a.d@mail.ru*

Преимуществом сорбционной очистки является высокая эффективность при небольших концентрациях загрязнений сточных вод в широком диапазоне pH до более низкой остаточной концентрации. В данной работе исследовали сорбционную способность активированного угля ОУ-Б, модифицированного 5% раствором уксусной кислоты (МУ ОУ-Б). Также были изучены текстурные и поверхностные характеристики угля (рисунок 1).

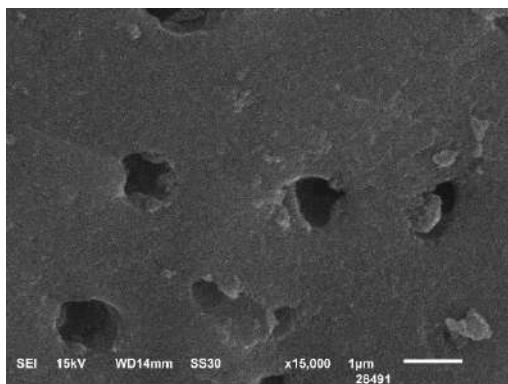


Рис. 1. Микрофотография модифицированного угля ОУ-Б, полученная методом СЭМ

Количественное определение кислотных и основных функциональных групп проводилось потенциометрическим титрованием по методу Боэма: число кислотных и основных групп составило 1,4 и 1,7 ммоль-экв/л соответственно. Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e. Исследования показали, что удельная поверхность ($655 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем микропор не изменяются в сравнении с немодифицированным углем, тогда как количество мезопор увеличивается.

Исследования сорбционного извлечения Fe^{3+} с помощью модифицированного угля ОУ-Б позволили установить наилучшее соотношение навески активированного угля к объему раствора и определить эффективность процесса (таблица 1).

Табл. 1. Влияние соотношения «Т:Ж» на степень сорбционного извлечения Fe^{3+} на модифицированном активированном угле ОУ-Б

Уголь	МУ ОУ-Б			Немод. ОУ-Б
Т:Ж	1:50	1:100	1:125	1:125
15 минут	82	86	87	30
30 минут	95	95	94	31
60 минут	97	99	96	32

Условия эксперимента: $C(\text{Fe}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$, $\text{pH}=3$.

Биосовместимые мультифункциональные пигменты на основе наночастиц допированного железом гидроксиапатита различной морфологии

**Сюккарова Е.А., Колоколова Н.Д., Восканян Л.А., Осмоловский М.Г.,
Бобришева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
evgenia.syukkalova@gmail.com

Одной из активно развивающихся в последнее время областей косметологии является создание мультифункциональных пигментов, сочетающих в себе уходовую и декоративную функции, что требует разработки новых материалов и методов их получения.

Одним из примеров таких материалов являются биосовместимые пигменты, в качестве основы для которых мы предлагаем применять наночастицы гидроксиапатита – основного неорганического компонента костной ткани. Гидроксиапатит широко используется в косметологии и производстве уходовой косметики – входит в состав зубных паст, филлеров от морщин, составов для ревитализации и т.п. Одним из его особенностей является способность продуцировать образование коллагена в коже и оказывать антивозрастное действие. Разрабатываемый нами подход заключается в допировании гидроксиапатита ионами различных металлов, что придает ему окраску и позволяет выполнять кроме уходовой еще и декоративную функции.

Образцы были получены методом соосаждения, а также соосаждением с последующей гидротермальной обработкой при температурах 180 и 240 °C для инициирования процесса срастания наночастиц для изменения их формы и размера, также эти параметры варьировались путем добавления кэпирующих агентов. Все образцы охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии; определена площадь удельной поверхности по методу БЭТ; методом АЭС-ИСП определено количество допанта в структуре, методом РФЭС подтверждена его степень окисления; путем регистрации спектров поглощения и отражения изучено влияние допирования на цвет наночастиц.

Продемонстрировано, что все образцы имеют структуру гидроксиапатита, количество допанта соответствует заложенному в ходе синтеза, размер и форма частиц зависят от условий синтеза и может быть изменена в широких пределах.

Визуально все полученные образцы имеют красный цвет и различные оттенки в зависимости от их параметров; последние ожидаемо оказывают значительное влияние на ширину запрещенной зоны. Также ряд образцов демонстрирует наличие выраженного поглощения в УФ-области, что позволяет рекомендовать их в качестве УФ-фильтра.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №24-23-00225). Исследования выполнены на базе научного парка СПбГУ, в том числе ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования», «Вычислительный центр», «Криогенный отдел», междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии».

Наночастицы гидроксиапатита с модифицированной поверхностью – перспективный стабилизатор эмульсий Пикеринга типа «масло в воде»

Сюккарова Е.А., Колоколова Н.Д., Восканян Л.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
evgenia.syukkalova@gmail.com

Гидроксиапатит – основной минеральный компонент костных тканей живых организмов. Его синтетические аналоги находят широкое применение в биомедицине, инженерии костной ткани, биотехнологии и косметологии. На сегодняшний день новым перспективным направлением в пищевой индустрии и косметологии является использование неорганических компонентов в качестве стабилизаторов эмульсий Пикеринга. В качестве таких стабилизаторов мы предлагаем использовать наночастицы гидроксиапатита. Устойчивость эмульсий зависит не только от pH среды и соотношения масляной и водной фазы, но и от стабилизирующего компонента. Для улучшения функциональных свойств стабилизаторов на основе наночастиц гидроксиапатита проводят модификацию их поверхности веществами, имеющими сродство к стабилизируемой среде.

Целью настоящей работы является создание неорганических материалов на основе наночастиц гидроксиапатита (НАр) с различным составом поверхности, выступающих в качестве стабилизаторов эмульсий Пикеринга типа «масло в воде».

НАр с модифицированной поверхностью синтезировали методом осаждения в присутствии кэп-пирающих агентов (салициловая, янтарная, винная кислоты, о-фенантролин, пирокатехин). Полученные образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования. НАр имеют стержнеобразную форму с размерами наночастиц 8–15 нм в толщину и 31–48 нм в длину в зависимости от использованного кэп-пирающего агента. Кроме того, было установлено положение модификаторов на поверхности наночастиц на основании квантово-химических расчетов с использованием оригинального подхода.

Полученные наночастицы использовали в качестве стабилизатора эмульсий Пикеринга типа «масло в воде». При изучении устойчивости эмульсий варьировали следующие параметры: соотношение масло:вода, pH среды, массу наночастиц. Было показано, что наилучшим неорганическим компонентом для стабилизации эмульсий является образец наночастиц гидроксиапатита, модифицированный салициловой кислотой. Эмульсия Пикеринга оставалась устойчивой на протяжении более чем 28 дней после приготовления. Также было выяснено, что с увеличением массы наночастиц размер капель масляной фазы уменьшается, при этом с ростом соотношения масло:вода размер капель увеличивается.

На основании проведенной работы можно сделать вывод, что полученные наночастицы гидроксиапатита с модифицированной поверхностью являются эффективными стабилизаторами эмульсий Пикеринга типа «масло в воде».

Авторы работы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в том числе ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанофotonика».

Формирование титансодержащего спекающего слоя на частицах карбида кремния методом синтеза в расплаве солей

Тарасов В.О.^{1,2}, Беляев И.М.¹, Надуткин А.В.¹, Грасс В.Э.¹,
Истомин П.В.¹, Истомина Е.И.¹

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия
vladimir260201@gmail.com

Получение карбидокремниевой керамики требует высоких термобарических условий. Повышенная энерго- и ресурсоемкость изготовления керамики заставляют искать пути создания материалов с более низкой температурой спекания и высоким уровнем физико-механических характеристик. Применительно к карбидокремниевой керамике это, как правило, достигается за счет введения спекающих добавок. Использование метода расплавленных солей позволяет равномерно нанести спекающую добавку на частицы SiC, что существенно улучшает их спекаемость. Целью данной работы является изучение возможности формирования титансодержащего спекающего слоя на карбидокремниевые частицы методом синтеза в расплаве солей.

В качестве реакционной среды использовали эвтектическую композицию солей NaCl – KCl, к которой добавляли монофракционный порошок SiC (6Н-политип, 20 мкм) и титановый порошок ПТМ-1 в качестве источника титана. Термообработку образцов проводили в вакуумной печи в стационарной атмосфере аргон при температуре 900 °С в течение 1-3 часов. Полученные образцы отмывали в дистиллированной воде. Продукты гидролиза удаляли путём многократного ультразвукового диспергирования и седиментации. Горячее прессование полученных порошков проводили в графитовых пресс-формах при температуре 1700 °С и давлении 30 МПа в течение 1 часа. Микроструктура, химический и фазовый состав порошков, и полученной керамики изучали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. Результаты показали наличие титансодержащего слоя на частицах SiC, состоящего в основном из Ti₃SiC₂, Ti₅Si₃, TiC. У полученной керамики были изучены физико-механические свойства: прочность на изгиб, микротвердость, пористость, плотность.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту № 23-29-00392
(<https://rscf.ru/project/23-29-00392/>).*

Синтез композитов на основе коллагена и конъюгатов кверцетина с наночастицами Ag

Фадеева В.А.^{1,2}, Третьякова А.Н.¹, Переяславцев А.Ю.³, Васильков А.Ю.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова РАН, г. Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г. Москва

³Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л.Духова, г. Москва
vera.fadeeva.02@mail.ru

Впервые синтезированы композиты на основе коллагеновых и коллаген-хитозановых матриц, модифицированных кверцетином и наночастицами серебра. Материалы могут быть использованы в качестве раневых повязок, обладающих противомикробными свойствами.

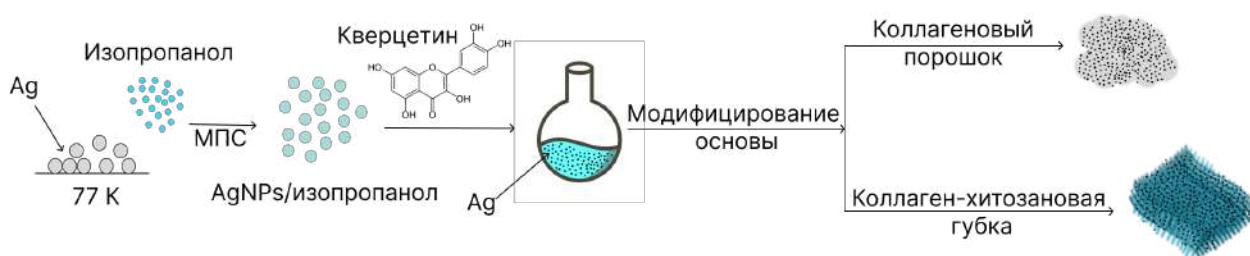


Рис. 1. Схема получения металлсодержащих композитов.

Органозоль, содержащий наночастицы серебра и кверцетина в изопропаноле, был получен методом металло-парового синтеза и использован для обработки образцов коллагена и коллахита. Методом РФЭС определены составы поверхностей конъюгата серебро-кверцетин, а также модифицированных коллагена и коллахита по спектрам C1s, N1s и O1s. Результаты показали, что при взаимодействии серебра с кверцетином образовалось несколько состояний серебра: Ag^0 (368,23 и 374,23 эВ), и Ag^+ (371,01 и 377,01 эВ) и Ag^{2+} (369,19 и 375,19 эВ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-23-00220)

Катодные материалы для протонпроводящих ТОТЭ на основе перовскита $\text{BaY}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-y}$

Цветкова А.Н.¹, Истомин С.Я.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: st.madam@mail.ru

Существует широкое разнообразие устройств, преобразующих химическую энергию окислиительно—восстановительных реакций в электрическую. Среди них выделяют твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Одной из их модификаций являются протонпроводящие ТОТЭ, способные проводить одновременно ионы кислорода, электроны и протоны при высоких температурах. В качестве катодных материалов таких ТЭ, как правило, используются перовскитоподобные оксиды, содержащие в своем составе катионы d-металлов (например, Co, Fe, Y, Zr, Zn и проч.), наличие которых обеспечивает электронную и протонную проводимость. Для дальнейших исследований на основании литературных данных [1] был выбран оксид состава $\text{BaY}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ (BYCO), поскольку он представляет собой кислород—дефицитный перовскит с кубической структурой.

Синтез порошкообразных образцов проводили при использовании керамического метода. Смеси порошков перетирали в ступке, а затем прессовали в таблетки диаметром 8 - 10 мм. Для получения механически прочной керамики при прессовании добавляли одну каплю 5 % водного раствора ПВС. Таблетки отжигали на воздухе в тиглях при 900 °C, 12 часов, затем еще два раза перетирали в ступке и отжигали при 1100 °C, 6 часов, и при 1200 - 1250 °C, 6 часов. После отжига на таблетки наносили платиновую пасту и отжигали при 900 °C в течение 2 часов для обеспечения лучшего контакта с платиновыми электродами при дальнейших измерениях электропроводностей образцов. Фазовый состав контролировали методом рентгенофазового анализа при помощи камеры Гинье Huber G670 (CuK α 1 – излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Измерение импеданса проводили с помощью потенциостата—гальваностата AUTOLAB PGSTAT302 на воздухе, во влажной и сухой смеси газов Ar/O₂ в соотношении 80/20 % в температурном диапазоне 350 – 900 °C в высокотемпературной ячейке NORECS ProboStatTM. Для обработки и анализа данных использовали программное обеспечение NOVA 2.1, ZView и Origin 2022b.

Установлено, что в сухом воздухе состав обладает общей электропроводностью, составляющей 1.13 См/см для BYCO при 851 °C. Таким образом, по величине электропроводности данный оксид удовлетворяет требованиям к катодным материалам ТОТЭ при использовании в виде тонких пленок. Более того, возрастание значений электропроводности образца BYCO во влажной атмосфере в температурном диапазоне 350 - 450 °C свидетельствует о возникновении протонной проводимости. Так, значения удельной электропроводности образа BYCO во влажной и сухой атмосфере при температуре 307 °C равны 0.83 См/см и 0.33 См/см соответственно. Таким образом, протонная электропроводность BYCO при 307 °C составляет 0.50 См/см.

[1] Lomakov M.V., Istomin S.Ya, Abakumov A.M., Van_Tendeloo G., Antipov E.V., Synthesis and characterization of oxygen-deficient oxides $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$, $x = 0.15, 0.25$ and 0.33 , with the perovskite structure // Solid State Ion., 2008, 179, 33-34.

Синтез цеолита SAPO-34 с использованием различных структурообразующих агентов

Чеснокова А.В.¹, Макова А.С.^{1,2}, Береснев К.А.^{1,3}

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
m2009343@edu.misis.ru

Силикоалюмофосфат SAPO-34 со структурой шабазит (CHA) – перспективный цеолит в катализе благодаря своей уникальной структуре, образованной трехмерной восьмичленной системой каналов, и умеренными кислотными характеристиками. Среди основных областей его применения выделяют использование в качестве катализатора в процессе превращения метанола в олефины, а также как мембранные для очистки газов. В последние годы активно исследуется использование SAPO-34 в тандемной реакции гидрирования CO₂.

В данной работе образцы SAPO-34 были получены гидротермальным методом синтеза с использованием различных структурообразующих агентов (темплатов) – триэтиламина (TEA), диэтиламина (DEA) и морфолина (MOR). Молярное соотношение геля для серии образцов было следующим: 0,6 SiO₂:1 Al₂O₃:1 P₂O₅:50 H₂O:x R, где R – темплат, x – количество темплата. Условия синтеза представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза и некоторые текстурные характеристики SAPO-34

Образец	Условия синтеза	Темплат (R)	x	S _{БЭТ} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	
					V _{общий}	V _{мезо}
SAPO-34-TEA-3	200°C, 48 ч.	TEA	3	771	0,56	0,29
SAPO-34-DEA-3	200°C, 72 ч.	DEA	3	623	0,24	0,01
SAPO-34-MOR-4	200°C, 72 ч.	MOR	4	688	0,35	0,12

Результаты РФА подтвердили образование структуры CHA во всех полученных образцах. Установлено, что тип применяемого темплата влияет на текстурные характеристики получаемого материала (табл. 1). Данные ИК спектроскопии адсорбированного CD₃CN показали, что в SAPO-34, синтезированных с использованием DEA и MOR в качестве темплата, преобладают Бренстедовские кислотные центры, а при использовании TEA – Льюисовские кислотные центры.

Полученные SAPO-34 в смеси с катализатором Cu-Zn/SiO₂ исследовались в тандемной реакции гидрирования CO₂.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 23-73-30007).*

Ионный обмен с участием слоистых гидроксидов редкоземельных элементов: Анализ люминесцентной спектроскопии *in situ*

Чеченева А.В.^{1,2}, Ярынцев А.Д.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
arianna08112004@mail.ru

Слоистые гидроксиды представляют интерес в том числе из-за их возможности сочетать в себе специфические свойства лантанидов и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов для создания многофункциональных материалов, проявляющих одновременно люминесцентные, магнитные, катализитические и сенсорные свойства. Большой интерес вызывает возможность создания биоматериалов на основе СГРЗЭ, поскольку они обладают низкой токсичностью и могут быть использованы для доставки лекарственных препаратов и одновременной визуализации методами МРТ и КТ. Целью данного исследования является установление особенностей взаимодействия слоистых гидроксохлоридов гадолиния, европия и иттрия с водными растворами бензолькарбоксилатов калия и натрия в том числе с использованием люминесцентной спектроскопии *in-situ*. Для достижения цели был решен ряд задач: синтез слоистых гидроксохлоридов гадолиния, иттрия-европия методом гомогенного осаждения при температуре 100 °C; проведение взаимодействий между слоистыми гидроксохлоридами (СГХ) Gd-Eu, Y-Eu и водными растворами бензоата калия и изоникотината натрия при различной температуре (25-70 °C); гидротермальная обработка продуктов ионного обмена при 150 °C в течение 1 месяца; модификация установки для анализа *in-situ* спектров люминесценции; анализ состава, структуры и свойств полученных соединений методами РФА и *in-situ* люминесцентной спектроскопии. Показано, что продукты анионообменных реакций между СГХ Gd-Eu, Y-Eu и водным раствором бензоата калия при 70 °C имеют сходный фазовый состав. Продукты анионообменных реакций СГХ Gd-Eu, Y-Eu и водным раствором изоникотината натрия отличаются по структуре и размеру ОКР. Длительная гидротермальная обработка не привела к увеличению размера ОКР слоистого гидроксида Gd-Eu, интеркалированного изоникотинат-анионом. По данным люминесцентной спектроскопии *in-situ* при 25 °C суспензии СГХ Gd-Eu в водном растворе бензоата калия приводят к уменьшению симметрии локального окружения Eu³⁺ в процессе ионного обмена.

Влияние степени покрытия нанодисперсного CeO₂ цитрат-анионом на пероксидазоподобную активность

Чуракова К.К.^{1,2}, Попков М.А.^{1,2}

¹ Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
comelkar@gmail.com

В течение последних 10 лет в ряде публикаций было показано, что неорганические вещества в нанодисперсном состоянии могут участвовать в биохимических процессах, выполняя при этом функции природных ферментов. Такие неорганические наночастицы называли нанозимами. Однако к настоящему времени механизмы, обусловливающие появление этой активности достоверно не выявлены. Более того, даже термин “нанозим” подвергается обоснованной критике, поскольку во многих публикациях по данной теме стоит знак равенства между энзимоподобными и окислительно-восстановительными свойствами наночастиц. Тем самым ключевая характеристика нанозимов - способность катализировать биохимические процессы, остается за рамками исследовательских работ. Одним из наиболее интересных с точки зрения биохимической активности материалов является нанодисперсный диоксид церия, благодаря высокоразвитой химии поверхности, а также за счёт низкой токсичности, антибактериальным и антиоксидантным свойствам. Покрытие наночастиц CeO₂ слоем биосовместимых лигандов, в том числе цитрат-анионом, позволит увеличить стабильность золей, а также расширить потенциальное медицинское применение. В связи с этим, целью данного этапа работы стало выявление влияния степени покрытия наночастиц CeO₂ цитрат-анионом на его биохимическую активность по отношению к пероксиду водорода спектрофотометрическим методом. Были синтезированы нестабилизованные частицы CeO₂ методом гидротермального синтеза. Модификацию поверхности диоксида церия цитрат-анионом проводили до достижения соотношений атомов Ce на поверхности наночастиц и ионов цитрата (1:0,5 / 1:1 / 1:1,5 / 1:2). После модификации кристаллическая структура CeO₂ сохраняется. Образцы были охарактеризованы методами ПЭМ, ИК- и УФ-спектроскопии. Методом ДРС было установлено, что гидродинамический радиус частиц монотонно увеличивается при повышении соотношения CeO₂ : цитрат-анион. Было установлено, что наибольшая скорость окисления ТМБ достигается при соотношении 1:1 атомов Ce на поверхности наночастиц и ионов цитрата.

Методы повышения сорбционной активности глин

Шевченко С.С., Горбунова Е.М.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж
shefsos@mail.ru

Для улавливания нефтяных и масляных продуктов на поверхности воды применяют специальные сорбенты, которые способны поглощать разлившиеся вещества. Использование природных минералов в качестве сорбентов представляет собой одно из наиболее перспективных направлений при устранении последствий разлива нефти и очистке сточных вод.

Цель настоящего исследования заключается в повышении сорбционной активности глины из Латненского месторождения Воронежской области.

Для исследования были применены каолинитсодержащие глины Латненского месторождения Семилукского района Воронежской области марок ЛТ-2С, ЛТ-ОС, как основа для сорбента. Химический состав глин анализировали на спектрометре BRUKER S2 RANGER методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Глина марки ЛТ-ОС имеет соотношение: Al₂O₃ (40,85%)/ SiO₂ (54,48%); ЛТ-2С имеет соотношение: Al₂O₃ (35,22%)/ SiO₂ (60,36%) [1].

Для изучения общих сорбционных свойств глины были подвергнуты термической, химической (кислотной и известковой), механической активации, ультразвуковой обработке, а также модификации (добавлению минералов в состав сорбента на основе глин) [2-3]. На графиках (рис. 1 и 2) приведены результаты нефтеемкости и влагонасыщения сорбентов, которые продемонстрировали наилучшие показатели по каждому виду активации и модификации.



Рис. 1 – сравнение эффективности сорбции исходных, активированных, модифицированных образцов глин



Рис. 2 – сравнение влагонасыщения исходных, активированных, модифицированных образцов глин

В результате исследования было выявлено, что глины с большим содержанием Al₂O₃ в составе обладают большей эффективностью, а наибольшее увеличение сорбционной активности происходит при термической и известковой активации.

- [1] В. В. Горюшкин, В. П. Михин. О перспективах создания на базе Латненского месторождения оgneупорных глин сырьевой базы для цементного производства - Вестник ВГУ., 2007.
- [2] Мэжери Р., Перегудов Ю. С., Горбунова Е. М. Технология получения модифицированных нефтесорбентов - Вестник ВГУИТ., 2020.
- [3] Дудина С. Н., Сорбция из растворов ионов Fe ³⁺ и Ni ²⁺ природными и активированными глинами - Региональные геосистемы. 2010.

Получение нефтесорбента на основе глауконита

Шевченко С.С., Анисимова В.А., Горбунова Е.М., Ким К.Б.

*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет инженерных технологий
kmkseniya@yandex.ru*

Аварийные разливы нефти являются антропогенными экологическими катастрофами. Для ликвидации таких загрязнений является актуальным создание пористых сорбентов, обладающих заданными свойствами и обеспечивающими быстрый сбор нефти и нефтепродуктов с водной поверхности.

Цель работы – определение условий получения гидрофобного сорбента с магнитными свойствами на основе глауконита и исследование процесса сорбции нефти с водной поверхности. Сорбент изготавливали из глауконита Каринского месторождения (Россия, Челябинская обл.). Для придания магнитных свойств к глаукониту добавляли Fe_2O_3 , что в дальнейшем позволит собирать отработанный сорбент с водной поверхности. В ходе работы было подготовлено три разных сорбента на основе природного минерала глауконита.

К исходному образцу глауконита (размеры фракций 0,045-0,1 мм) добавляли 5 мас. % Fe_2O_3 (сорбент глауконитовый СГ 1). К исходному образцу глауконита (размеры фракций 0,045-0,1 мм) добавляли 5 мас. % Fe_2O_3 и нагревали в электропечи в течение 2 часов при температуре 400°C (сорбент глауконитовый термически активированный 400°C СГТ 2). Глауконит с размером частиц 0,045-0,1 мм нагревали в электропечи в течение 2 часов при температуре 1000 °C, затем добавляли 5 мас. % Fe_2O_3 (сорбент глауконитовый термически активированный при 1000 °C СГТ 3). Для получения плавучих сорбентов была проведена гидрофобизация. Полученные образцы сорбентов СГ 1, СГТ 2, СГТ 3 нагревали до температуры 100 °C (2 ч), переносили в лабораторный смеситель, добавляли стеариновую кислоту в количестве 5 мас. % и перемешивали. Термическая активация глауконита увеличивает плавучесть сорбентов СГТ 2 и СГТ 3 в водопроводной воде в 1,5 раза, а в морской воде в 1,3 раза. Для сорбента СГ 1 наблюдается влияние типа воды на его плавучесть, так, в морской воде ($\rho=1,022 \text{ г}/\text{см}^3$) она в 1,2 раза выше по сравнению с водопроводной ($\rho=0,998 \text{ г}/\text{см}^3$). Тип воды мало влияет на плавучесть сорбентов СГТ 2 и СГТ 3. Максимальная скорость поглощения нефти и масла наблюдалась для всех сорбентов в течение первых 5 минут, при этом отмечался существенный рост степени очистки морской воды. Потом происходило резкое уменьшение скорости (в 3 раза) в течение 15 минут, далее в диапазоне 15-45 минут наблюдалось небольшое снижение скорости. Затем скорость поглощения нефти и масла сорбентом практически не менялась. Использование сорбентов СГТ 2 и СГТ 3 показывает лучшие результаты по очистке морской воды от нефти по сравнению с сорбентом СГ 1.

В результате проведенных исследований определены условия получения и применения магнитных сорбционных материалов на основе глауконита, стеариновой кислоты и оксида железа (III), при которых достигается высокая степень очистки (97-99 %) морской воды от нефти.

Синтез, структура и свойства композита бентонит - активированный уголь

Яшкова Д.Н.¹, Гришин И.С², Смирнов Н.Н.²

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН),
Иваново, Россия

² ФГБОУ ВО “Ивановский химико-технологический университет” (ИГХТУ), Иваново, Россия
dasha.nicolaevna@mail.ru

При подборе адсорбента необходимо учитывать его свойства. В данном случае он должен быть химически устойчив, проявлять высокую активность и сорбционную емкость по различным соединениям; быть недорогим. Таким требованиям отвечают композиции на основе активированного угля. Одним из эффективных адсорбентов является композит уголь - бентонит. Этот материал состоит из угля, который является хорошим адсорбентом токсинов, и бентонита, который обладает высокой поверхностной активностью. Все это позволяет композит уголь - бентонит эффективно применять при очистке питьевой воды, стоков, отходящих газов предприятий промышленности и энергетики. Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Композит уголь-бентонит был получен двумя методами: механохимически и по золь-гель технологии. Изучены его адсорбционные свойства и структура, а также определены оптимальные пропорции компонентов, при которых достигается наилучшая качественная и количественная адсорбция.

ИК-спектроскопией установлено образование дополнительных функциональных групп, которые могут выступать в роли активных центров, что положительно влияет на адсорбционные свойства.

Механохимическая активация приводит к образованию соединений угля и кремния. На изменения в структуре указывают данные с микроскопа, что может влиять на формирование новых структур и поверхностей, а также на раскрытие новых функциональных групп.

При использовании золь – гель технологии образуются соединения оксида алюминия и кремния сложного характера, находящиеся в гелиевом состоянии в водном растворе. После высыхания образуется композитный материал, который обладает высокими физическими и механическими свойствами.

Добавление бентонита в активированный уголь БАУ может привести к улучшению его свойств, тем не менее, оптимальное соотношение между углем и бентонитом может различаться и зависит от конкретных условий применения. Преимущества таких композитов включают высокую прочность, отличные механические свойства, улучшенную термостойкость и высокую устойчивость к коррозии. Кроме того, использование "золь-гель" и механохимической технологии для создания композитов может привести к снижению затрат на производство и уменьшению вредных выбросов в окружающую среду.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР
(проект № FZZW-2024-0004)*

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Дизайн, синтез и изучение разнолигандных бисциклометаллированных комплексов иридия(III)

Беззубов С.И.

Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН
bezzubov@igic.ras.ru

Способность октаэдрических циклометаллированных комплексов иридия(III) в зависимости от лигандного окружения металла выступать в роли эффективных люминофоров или фотосенсибилизаторов выгодно отличает их от комплексов многих других переходных металлов. Помимо хорошо задокументированного превосходства иридиевых комплексов в фотофизических свойствах (в первую очередь, в широко варьируемых оптических характеристиках), их феноменальная устойчивость обеспечивает дополнительный интерес высокотехнологичных компаний к таким соединениям, поскольку они могут выдерживать не только большое количество рабочих циклов в устройствах, но и допускают рециклинг из отработавших устройств. В связи с этим, основная задача состоит в том, чтобы средствами органической и координационной химии так сконструировать окружение иридия, чтобы целевой комплекс обладал всем набором характеристик, необходимых для конкретного технологического применения.

На основе детального экспериментального и теоретического исследования более ста новых циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами, 2-арилфenantроимидазолами и 2-арилперимидинами в качестве циклометаллированных лигандов и производных 2,2'-бипиридила (Схема 1) и 1,10-фenantролина, а также различных 1,3-дикетонов и дипиррометенов в качестве вспомогательных лигандов усовершенствована модель комплекса-фотосенсибилизатора, описывающая закономерности влияния типа и размера лигандов, а также природы заместителей в лигандах на состав, строение, оптические и электрохимические свойства комплексов. Модель расширена и уточнена на близкородственных комплексах родия(III) и циклометаллированных комплексах рутения(II). На основании модели разработаны комплексы иридия(III), обеспечивающие высокую эффективность преобразования солнечного света в электричество в солнечных элементах.

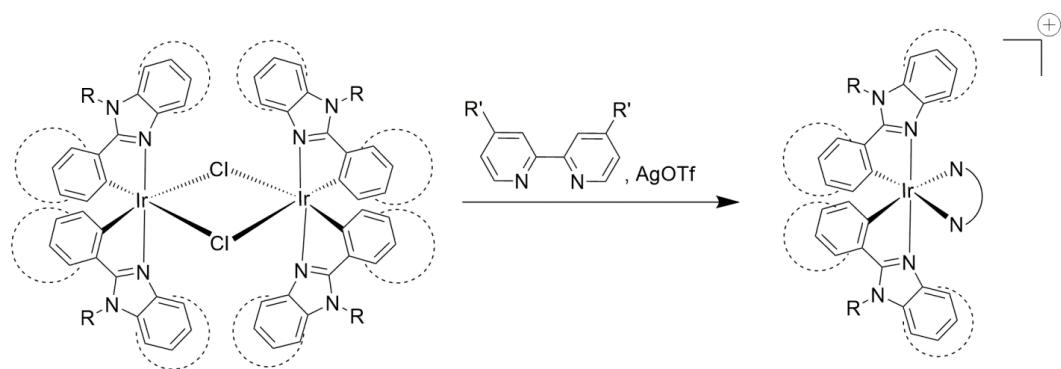


Схема 1. Синтез катионных бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с азот-донорными вспомогательными лигандами

Фазовый состав, структура и магнитные свойства поликристаллических гексаферритов системы $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Вагнер Д.В., Карева К.В., Сураев А.С.

Томский государственный университет, Томск, Россия
dv.wagner@mail.ru

Гексаферриты с магнитокристаллической анизотропией (МКА) типа плоскость легкого намагничивания и малым полем анизотропии в базисной плоскости обладают максимальной магнитной проницаемостью на ультравысоких и сверхвысоких частотах [1]. Данные материалы являются перспективными при использовании их в качестве наполнителей для радиопоглощающих композиционных покрытий [2, 3]. Одними из представителей этого класса материалов являются гексаферриты $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y-тип, где Me^{2+} – дивалентный ион металла). Особое внимание уделяют синтезу гексаферритов, от которого зависит качество конечного продукта и его магнитные свойства. Перед работой была поставлена цель синтезировать гексаферриты Y-типа $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{-Y}$, $x = 0.0; 0.5; 1.0; 1.5$) с минимальным содержанием примесных фаз и исследовать их фазовые, структурные и магнитные свойства.

Порошки $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{-Y}$ синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Гексаферриты были получены как с предварительной механической активацией (МА) порошков исходных компонентов реакционной смеси, так и без нее. Проведен комплексный анализ микроструктуры, морфологии, фазового состава и магнитных свойств. Определены условия синтеза, позволяющие получить порошок гексаферрита с наибольшим содержанием целевой фазы. Выявлено уменьшение содержания примесей при использовании предварительной МА порошков исходных компонентов реакционной смеси. Впервые методом ферромагнитного резонанса определены поля МКА и магнитомеханические отношения порошковых гексаферритов $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{-Y}$.

Исследование спектров коэффициентов отражения композитов, изготовленных на основе гексаферритов $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{-Y}$, синтезированных с предварительной МА, показало, что данные материалы могут служить эффективными поглотителями побочного электромагнитного излучения в диапазоне частот 6–18 ГГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-79-00074

[1] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М.: Изд-во ИЛ, 1962.

[2] Mohammed I. et al. Review on Y-type hexaferrite: Synthesis, characterization and properties // Applied Surface Science Advances. – 2023. – Vol. 16, 100416.

[3] Zhuravlev V.A. et al. Static and dynamic magnetic properties of polycrystalline hexaferrites of the $\text{Ba}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ system // Electronics. – 2022. – Vol. 11 (17), 2759.

Фуранкарбоксилатные комплексы меди(II) и кобальта(II): от синтеза до потенциального применения в медицине и катализе

Кошенкова К.А., Баравиков Д.Е., Долгушин Ф.М., Еременко И.Л., Луценко И.А.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
ksenia-18.11.99@mail.ru

Координационные соединения на основе переходных металлов представляют большой интерес: они исследуются в качестве молекулярных магнитов, катализаторов, биологически активных молекул. Медь и кобальт являются незаменимыми микроэлементами для живых организмов. Они поддерживают дыхание, входят в состав ферментативных систем, важных белков (медь-протеин церулоплазмин) и витаминов (цианокобаламин В12), кроме того ионы Cu^{2+} и Co^{2+} обладают антибактериальными свойствами. Соединения на их основе широко изучаются как антибактериальные, противораковые и антиоксидантные агенты. Благодаря способности переходить из одной степени окисления в другую соединения 3d-металлов также активно исследуются в катализе, например, для процессов гидрирования как аналоги более дорогим платиновым катализаторам.

Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения фуроатных комплексов меди(II) и кобальта(II) с различными N-донорными лигандами, определение структуры методом рентгеноструктурного анализа, физико-химических свойств, биологической и каталитической активности.

По данным РСА все полученные комплексы являются молекулярными. По составу можно разделить на две группы: моно- $[\text{M}(\text{fur})_2\text{L}_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ ($\text{fur} = 2\text{fur}, 3\text{fur}, \text{nfur}; \text{L} = \text{bpy}, 1,10\text{-phen}, \text{neoc}, \text{Im}, \text{phpy}; x=1,2; y=0,1$) и биядерные $[\text{M}_2(\text{fur})_4\text{L}_2]$ ($\text{fur} = 2\text{fur}, \text{nfur}; \text{L} = 1,7\text{-phen}, \text{pphen}, \text{bpy}, 1,10\text{-phen}, \text{phpy}$). Фазовая чистота полученных соединений подтверждена данными элементного и рентгенофазового анализов, термостабильность установлена методом синхронного термического анализа (СТА), стабильность соединений в растворах ДМСО, 5% декстрозы и 0.9% NaCl оценивали по результатам электронных спектров поглощения и квантово-химических расчетов констант устойчивости комплексов.

Результаты *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis* и клеточной линии рака яичников *SKOV3* показали высокую биологическую активность полученных соединений; наиболее перспективными для дальнейших испытаний являются комплексы кобальта, которые демонстрируют низкую токсичность при одновременно высокой активности.

Эффективность катализаторов на основе координационных соединений была изучена для процессов гидрирования –C=C– дициклопентадиена и NO₂ нитробензола. По результатам проведенных экспериментов установлено, что комплексы состава $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ проявляют высокую селективность (до 100 %) в условиях непрерывного проведения гидрирования даже при высоких значениях конверсии (до 96%) и избытке водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-22-13-00175

Кристаллохимия малых изоэлектронных молекул: H₂O₂, N₂H₄, NH₂OH

Навасардян М.А.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
navasardyan@igic.ras.ru

Изоэлектронные малые молекулы, образованные элементами второго ряда периодической системы, такие как пероксид водорода и гидразин, играют важнейшую роль в деятельности человека. Пероксид водорода HO-OH - весьма эффективный и экологически безвредный окислитель, гидразин H₂N-NH₂ - чрезвычайно токсичный, клеточный яд, вместе с тем энергичный и высокоселективный восстановитель. Их неприятной особенностью является нестабильность при хранении в концентрированном виде. К счастью, их характеристическим свойством является способность образовывать прочные водородные связи в конденсированных фазах, приводя к образованию твердых, довольно стабильных кристаллических аддуктов.

На основе вышеуказанных малых молекул создаются соответствующие кристаллосольваты с различными коформерами (для пероксида водорода – преимущественно с аминокислотами, дипептидами, биологически активными веществами; для гидразина и гидроксиламина – с высокоэнергетическими полизатсодержащими органическими соединениями).

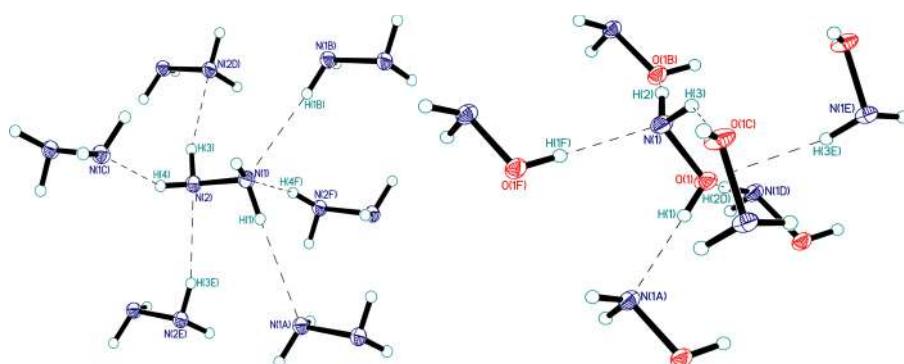


Рис. 1. Водородные связи, образованные молекулой N₂H₄ в кристаллической структуре гидразина (слева) и NH₂OH в кристаллической структуре гидроксиламина (справа).

Несмотря на такой повышенный интерес к структурам кристаллосольватов пероксида водорода, гидразина и гидроксиламина, непосредственно их кристаллические структуры (за исключением пероксида водорода), получены были лишь однажды в 1951 и 1955 гг, соответственно [1, 2]. Нам же удалось получить, расшифровать и уточнить кристаллические структуры гидразина и гидроксиламина, причем для гидразина обнаружен новый полиморф, а для гидроксиламина проведен многотемпературный рентгеноструктурный анализ (T = 100, 150, 200, 250, 265, 270, 275 K).

1. Collin R. L., Lipscomb W. N. The crystal structure of hydrazine // Acta Crystallogr. 1951. Т. 4. № 1. С. 10–14.
2. Meyers E. A., Lipscomb W. N. The crystal structure of hydroxylamine // Acta Crystallogr. 1955. Т. 8. № 9. С. 583–587.

Галогенная связь в дизайне сокристаллов координационных соединений

Скабицкий И.В.

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
skabitskiy@gmail.com

Тематика межмолекулярных взаимодействий продолжает привлекать значительное внимание в последнее время [1]. Несмотря на невысокую энергию невалентных взаимодействий их коллективное действие играет значимую роль в превращениях химических соединений, а в кристаллохимическом дизайне их влияние оказывается основным [2].

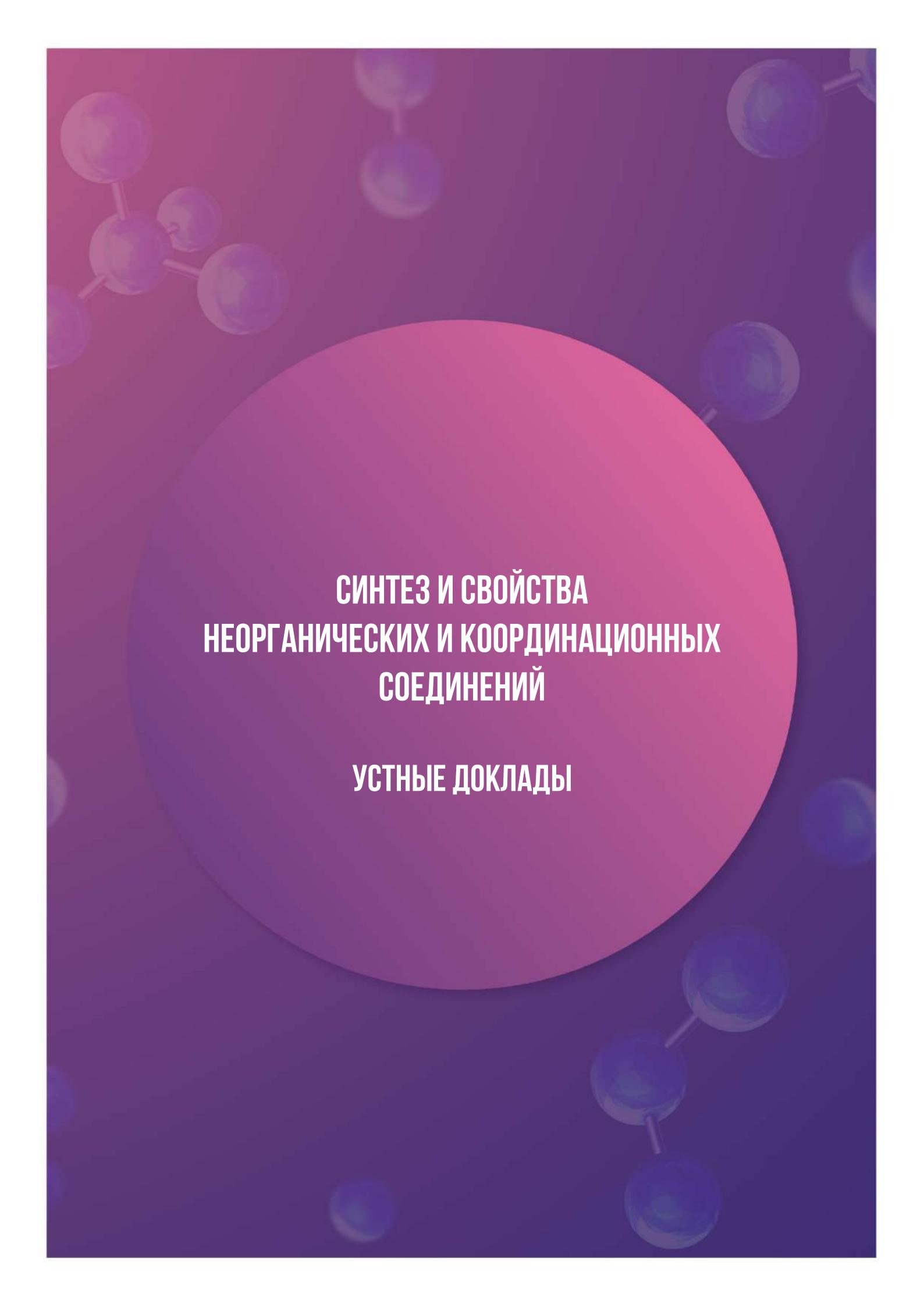
Галогенная связь - особый тип нековалентных взаимодействий возникающий между донорами неподеленной электронной пары и электрофильной областью на атоме галогена связанного с электротрицательным фрагментом [3]. Перфторированные иodoарены являются перспективными доролями галогеновой связи за счет наличия выраженной σ -дырки на атомах иода и относительно низкой реакционной способности в сравнении с интергалогенидами или иодацетиленами.

В докладе рассмотрены особенности получения сокристаллов иодоперфтораренов с комплексами переходных металлов. Наряду с анализом строения таких соединений по данным РСА, изучено влияние сокристаллизации на колебательные спектры. Так же, появление новых межмолекулярных взаимодействий оказывает воздействие на низкоэнергетические электронные переходы, что было показано на примере комплексов рения(III) с триспиразолилборатным лигандром.

Методами вычислительной химии были исследованы как энергетические вклады межмолекулярных взаимодействий формирование сокристалла (Energy Frameworks [4]) так и их природа (квантовая теория атомов в молекулах и метод NBO).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-779.

- [1] Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478.
- [2] Beale T.M., Chudzinski M.G., et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 1667.
- [3] Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8: P. 1711.
- [4] Turner M.J., Thomas S.P., Shi M.W., et al. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 3691.



СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Модель углового перекрывания для интерпретации магнитных свойств комплексов металлов

Алешин Д.Ю.

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН
dima.aleshin26@gmail.com

Интерес научного сообщества к комплексам металлов обусловлен многими причинами. Одной из них является их привлекательные магнитные свойства, которые потенциально могут применяться в электронике, биологии и ряде других областей. Зачастую при обсуждении и интерпретации магнитных свойств таких соединений в литературе используется теория лигандного поля, наиболее известным представителем которой является теория кристаллического поля (ТКП). Недостаток такого подхода заключается в использовании ряда феноменологических параметров, которые описывают расщепление уровней энергии иона металла в комплексе определенной симметрии. В отличии от ТКП, модель углового перекрывания, впервые предложенная Шаффером в 1965 [1], позволяет говорить о “локальности” вкладов лиганда или, другими словами, об индивидуальном вкладе каждого лиганда в расщепление уровней иона металла. Данная особенность также позволяет использовать модель в случаях несимметричного окружения.

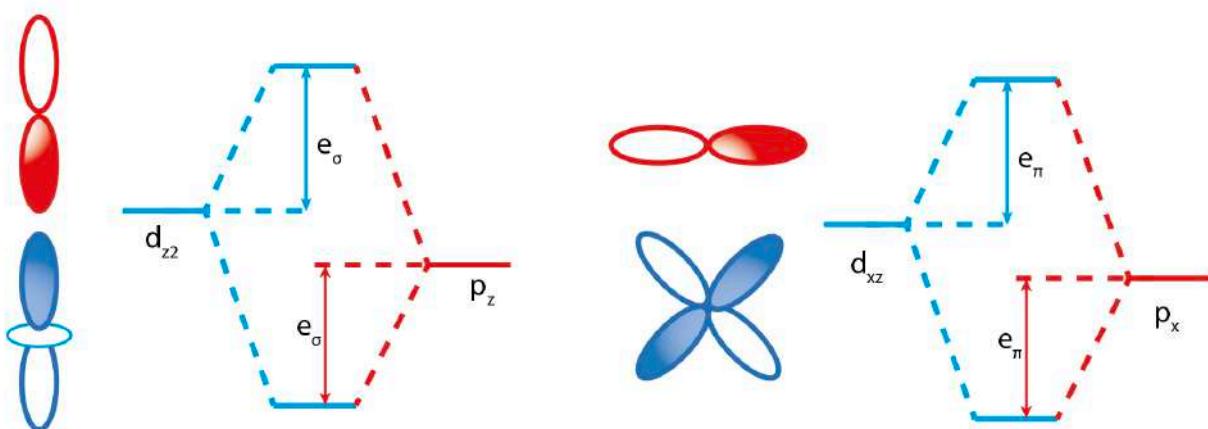


Рис. 1. Взаимодействие орбиталей металла и лиганда с точки зрения модели углового перекрывания, σ -перекрывание (слева) и π -перекрывание (справа).

В докладе будет представлена реализация программы для расчета по модели углового перекрывания, а также представлены примеры использования модели для объяснения магнитных свойств ряда комплексов переходных металлов.

[1] Schaffer C.E., Jorgensen C. K. The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches: Molecular Physics, Vol. 9, p. 401-412, 1965.

Соединения Ru(II) и Ru(III) с абиатероном ацетатом в качестве лиганда как противоопухолевые агенты

Антонец А.А., Спицына Е.В., Назаров А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
antonets.anastasia.a@gmail.com

В разработке противоопухолевых препаратов важное место занимает исследование соединений, которые могли бы выступать в качестве аналогов использующимся в настоящее время в клинической практике платиновым препаратам. Соединения рутения демонстрируют меньшую общую токсичность, чем соединения платины, а разнообразие возможных механизмов действия может обеспечить решение проблемы первичной и приобретенной резистентности.

В представленной работе для дизайна новых противоопухолевых соединений использовался подход создания гибридных соединений путем объединения в одной структуре двух биологически активных фрагментов. Были получены соединения с металлсодержащими фрагментами Ru(II) типа RAPTA и Ru(III) типа NAMI и лекарственным препаратом абиатероном ацетатом, использующимся в клинической практике для лечения рака предстательной железы.

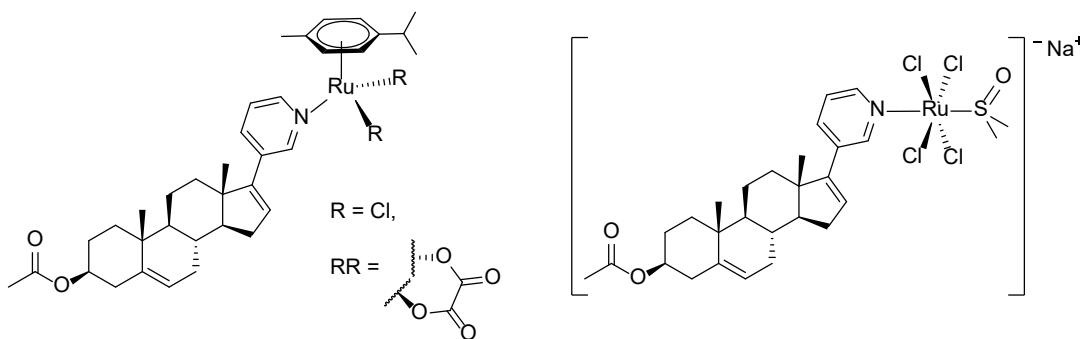


Рис. 1. Структуры комплексов Ru(II) и Ru(III) с пиридин-координированным лигандом

Полученные соединения были охарактеризованы с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии и элементного анализа.

Антитрополиферативная активность соединений была оценена *in vitro* с использованием MTT-теста на двух клеточных линиях рака предстательной железы PC3 и LnCap, а также на клеточных линиях A549, HCT116, MCF7. Была показана избирательность по отношению к раковым клеточным линиям на фоне первичных дермальных фибробластов RDF.

Методом привитальной фиксации пролиферации опухолевых клеток были исследованы цитотоксические свойства для наиболее активного соединения рутения. Была также показана способность полученных соединений индуцировать апоптоз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-63-00016

Связь фотолюминесцентных свойств циклометаллированных комплексов платины(II) в твердой фазе с нековалентными взаимодействиями

Антонова Э.В., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
st055686@student.spbu.ru

Оптические свойства люминесцентных C^N -циклометаллированных комплексов платины(II) $[\text{Pt}(\text{C}^N)(\text{L}, \text{L}')]^Z$ зависят от молекулярного строения соединений и супрамолекулярной агрегации, что приводит к различиям в фотофизических свойствах у полиморфов одного и того же соединения. Однако контроль образования полиморфных форм комплексов платины(II) является сложной задачей из-за возникающих при кристаллизации множественных взаимодействий комплекс-комплекс и комплекс-рассеиватель.

В работе изучена серия ранее не описанных циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами $[(\text{ppy})\text{PtCl}(\text{CNR})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2-I}$ **1**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-I}$ **2**, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-F-4-I}$ **3**, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-I}_2$ **4**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-Ph}$ **5**) [1, 2]. Кристаллизацией **1–4** в различных условиях получен ряд полиморфных кристаллов и сольватов (**1^I/1^{II}**, **2^I/2^{II}**, **3^I/3^{II}** и **4/4·CHCl₃**), обладающих различными фотофизическими характеристиками. Кристаллизация **2** из раствора в CH_2Cl_2 приводит к образованию жёлтых игольчатых кристаллов **2^I**, люминесцирующих в зелёной области видимого света; в то же время кристаллизация **2** из горячего раствора EtCN приводит к образованию оранжевых призм **2^{II}**, для которых максимум люминесценции сдвинут в красную область. Для пары полиморфных кристаллов **2^I/2^{II}** наблюдается разница в квантовых выходах люминесценции в 24 раза. Сокристаллизация **5** с 1,4-диодитетрафторбензолом (1,4-DITFB) привела к получению аддукта **5·½(1,4-DITFB)**. Для полученного аддукта наблюдалось возрастание квантового выхода люминесценции по сравнению с исходным комплексом без изменения спектральных характеристик. Различия в эффективности люминесценции могут быть связаны с отсутствием или наличием межмолекулярных взаимодействий: $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ взаимодействия и короткие контакты $\text{C-I}\cdots\text{Cl-Pt}$ в кристаллах **2^{II}** и π -дырка(изоцианидная группа) $\cdots d_{z^2}^2[\text{Pt}^{II}]$ в аддукте **5·½(1,4-DITFB)** приводят к повышению жёсткости структуры, уменьшению колебательной релаксации и, как следствие, повышению квантового выхода фотолюминесценции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10083)
и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ*

[1] Sokolova E. V., Kinzhakov M. A., Smirnov A. S., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kukushkin V. Y., Bokach N. A. Polymorph-Dependent Phosphorescence of Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Relation to Non-covalent Interactions – ACS Omega, 2022, Т. 7, № 38, С. 34454-34462.

[2] Katkova S. A., Antonova E. V., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kinzhakov M. A. Solid State Phosphorescence Enhancement of PtII-Based Emitters via Combination of π -Hole(Isocyano Group) $\cdots d_{z^2}^2[\text{Pt}^{II}]$ and I $\cdots\text{Cl}$ Halogen-Bonding Interactions. — Inorganics, 2023, Т. 11, № 10, С. 403.

Медленная магнитная релаксация новых стабильных ацетилацетонат-хинальдинатных комплексов иттербия

Бабешкин К.А., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Бузоверов М.Е., Ефимов Н.Н.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
bkonstantan@yandex.ru

Поиск эффективных молекулярных магнетиков (SMM) – координационных соединений (КС), молекулы которых сохраняют остаточную намагниченность после выключения магнитного поля – является интенсивно развивающимся направлением исследований КС лантанидов. SMM на основе иттербия, в свою очередь, обладают достаточно интересными релаксационными характеристиками намагниченности, уникальными для соединений Yb^{3+} . Перспективной также является взаимосвязь между люминесцентными и магнитными свойствами для соединений Yb .

Новые комплексы Yb^{3+} с хинолин-2-карбоксилатным (хинальдинат анион, Q^-) лигандом, а именно 1D-полиядерный $[\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{Q})]_n$ (**1**, acac^- – пентан-2,4-дионатный анион) и моноядерный $[\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{Q})(\text{Phen})]$ (**2**, Phen – 1,10-фенантролин) были получены из водных ацетилацетонатов в горячем изопропаноле.

Исследования динамики магнитного поведения соединений **1** и **2** показали наличие медленной магнитной релаксации для обоих полученных комплексов. Сложность анализа экспериментальных данных заключалась в точном определении механизмов релаксации, а именно выбором между аппроксимацией двумя (Рамана и КТН – квантовое туннелирование намагниченности) или тремя механизмами релаксации намагниченности (Орбаха, Рамана и КТН). Однако порядок величины предэкспоненциального коэффициента t_0 указал на незначительный вклад релаксации Орбаха.

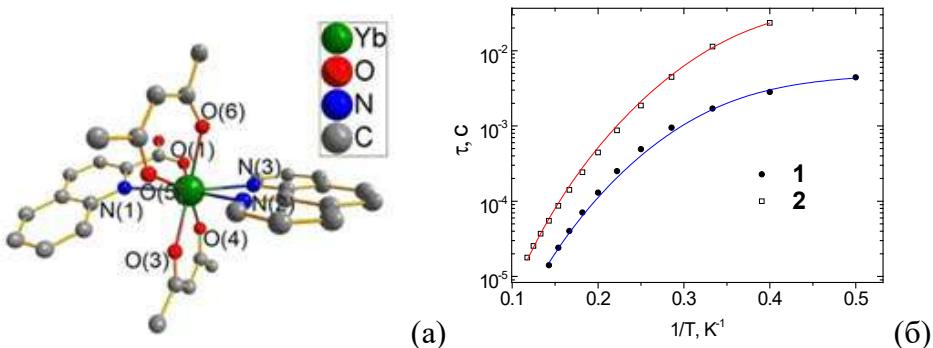


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **2** (а). Зависимость $\tau(1/T)$ комплексов **1** и **2**, аппроксимированная суммой механизмов релаксации Рамана и КТН в постоянном магнитном поле 1500 Э (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-73-10189).

Часть исследований проводилась с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1]. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Taydakov I.V., Metlin M.T., Datskevich N.P., Buzoverov M.E., Babeshkin K.A., Efimov N.N. Novel stable ytterbium acetylacetone–quinaldinate complexes as single-molecule magnets and surprisingly efficient luminophores – Dalton Transactions. 2023, 52, 47, 17911–17927.

Определение области существования кубической флюоритоподобной фазы в системе $\text{La}_{5-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$

Бережная Т.С., Чебышев К.А

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия
t-novik@internet.ru

Соединения типа $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с кубической флюоритоподобной структурой являются перспективными ионными проводниками. Ранее нами были получены двойные молибдаты в системе $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$ [1], проводимость которых достигает 10^{-2} См/см. Представляет интерес изучение стабилизации кубической структуры молибдата лантана при замещении лантана на другие редкоземельные элементы.

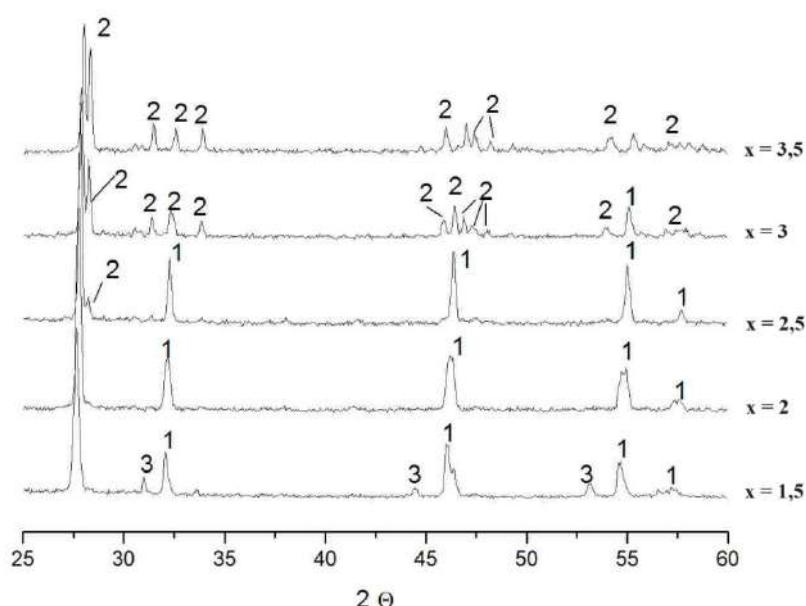


Рис. 1. Рентгенограммы образцов разреза $y=0,25$ системы $\text{La}_{5-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$
(1 – $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 2 – Gd_2MoO_6 , 3 – $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)

Методом рентгенофазового анализа установлена область существования флюоритоподобной фазы со структурой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в системе $\text{La}_{5-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$, которая лежит в пределах $1,5 \leq x \leq 2$ в разрезе $y = 0$ и $1,5 \leq x \leq 3$ при $0,125 \leq y \leq 0,5$. Параметры элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы закономерно уменьшаются при увеличении содержания гадолиния, что подтверждает образование твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации FSRN-2023-0005.

[1] Berezhnaya T. S., Turchenko V. A. and Chebyshev K. A. New entropy-stabilized lanthanum–samarium molybdates with a fluorite-like structure. – Mendeleev Commun., 2024, Vol. 34, P. 294–295.

Процессы супрамолекулярного комплексообразования BODIPY с сывороточными белками крови

Брызгалов И.И.^{1,2}, Бочаров П.С.¹, Ксенофонтов А.А.¹, Антина Е.В.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ivanbryz2003@gmail.com

Бор(III)дипиррометенаты или BODIPY – перспективный класс флуоресцентных красителей с ценными для практического применения хромофорными и люминесцентными свойствами. Широкие возможности структурной модификации позволяют подстраивать важнейшие спектральные характеристики (молярный коэффициент поглощения, квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции) под конкретную задачу, что позволяет использовать красители класса BODIPY во многих отраслях науки, техники и медицины. Большинство BODIPY производных практически полностью гидрофобны, благодаря чему успешно используются в качестве маркеров для визуализации биообъектов, обладающих гидрофобными областями и поверхностями. В докладе представлены результаты анализа влияния структуры BODIPY (Рис. 1) на особенности супрамолекулярного комплексообразования с бычьим и человеческим сывороточными альбуминами (BSA и HSA), важные для понимания процессов биотранспорта таких маркеров.

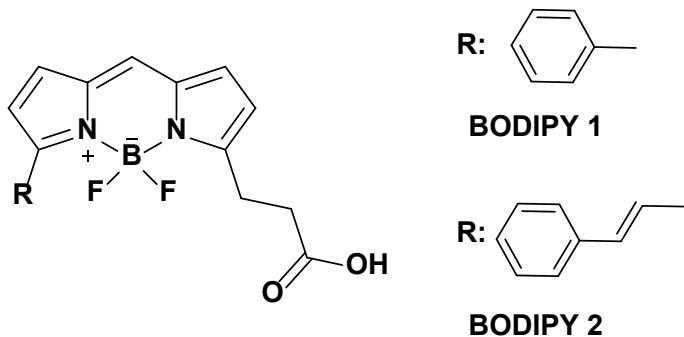


Рис. 1 Структуры BODIPY 1 и 2

Первый этап исследования заключался в компьютерном моделировании супрамолекулярных систем BODIPY-BSA (HSA) с применением молекулярного докинга в ПО AutoDock4.2. Были определены энергетические параметры и сайты связывания BODIPY 1 и 2 с белком. Полученные значения энергий связывания свидетельствуют о высокой аффинности BODIPY к альбуминам. Экспериментальное исследование процессов супрамолекулярного комплексообразования проводилось методом изомолярных серий в среде фосфатного буфера ($\text{pH} = 7.42$). Тушение флуоресценции BODIPY, инициированное присутствием сывороточных альбуминов, интерпретировали в рамках теории Штерна-Фольмера и результатов времяразрешённой флуоресцентной спектроскопии. Установлено, что во всех супрамолекулярных системах наблюдается смешанный механизм тушения, с преобладанием в случае с BSA, динамического механизма тушения, а в случае HSA, статического механизма тушения. Значения термодинамических параметров процесса супрамолекулярного комплексообразования были рассчитаны по уравнениям Скетчарда и Вант-Гоффа, и согласуются с результатами компьютерного моделирования. Для всех супрамолекулярных систем был установлен механизм переноса энергии FRET и оценена его эффективность.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования BODIPY в качестве флуоресцентных маркеров транспортных белков крови, что может быть использовано в биохимии, а также в клинической медицине для ранней диагностики нарушения работы почек.

Введение полигалогенидных фрагментов в кристаллическую структуру гибридных галогенометаллатов(III) как способ уменьшения ширины запрещенной зоны

Быков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Гончаренко В.Е.^{2,3}, Шевельков А.В.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

bykov.andrey.sw@gmail.com

Главной альтернативой токсичным и нестабильным соединениям свинца(II) в первовольтаике являются органо-неорганические галогенидные комплексы соседних постпереходных элементов – Sb(III) и Bi(III). [1] Однако в отличие от соединений Pb в подобных гибридных галогенометаллатах(III) меньшая размерность анионных подструктур приводит к значительно большим ширинам запрещенной зоны (ШЗЗ), которые определяют более низкие значения максимального теоретического КПД солнечных ячеек. [2]

Развивая бессвинцовую фотовольтаику, мы предлагаем способ уменьшения ШЗЗ гибридных галогеноантимонатов(III) и галогеновисмутатов(III) – введение в кристаллическую структуру полигалогенидных фрагментов. При этом молекулы X_2 ($X = I, Br$) или ионы I_n^- образуют галогенные связи с дискретными галогенометаллатными анионами и объединяют их в подструктуры большей размерности, за счет вклада *pr-X* состояний формируют более глубокие минимумы зоны проводимости или более высокие максимумы валентной зоны, в зависимости от природы металла, что в итоге приводит к уменьшению ШЗЗ полигалогенометаллов(III).

В данной работе в качестве органических катионов мы использовали сильные азотистые основания – гомопиперазиний ($\text{Np}r\text{eH}_2^{2+}$) и пиперазиний ($\text{Pipr}\text{eH}_2^{2+}$). Варьированием условий синтеза было показано, что в растворителях с различной полярностью выбранные катионы образуют ряд характерных иодометаллат(III)-анионов: дискретные моноядерные $[\text{M}_6I_6]^{3-}$ и биядерные $[\text{M}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, а также 1D-полимерные $\{\text{MI}_4\}^-$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$). При этом увеличение степени конденсации октаэдров M_6 в анионной подструктуре сопровождается уменьшением ШЗЗ с 2,3 до 2,0 эВ. Использование полииодидов катионов в качестве прекурсоров или добавление в реакционную смесь X_2 позволило направленно ввести в структуру полигалогенидные фрагменты. Вместе с образованием дискретных октаэдров $[\text{M}_6I_6]^{3-}$ наблюдается формирование изолированных I_3^- . В то же время дискретные анионы $[\text{M}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ связываются мостиковыми молекулами X_2 в псевдоцепи $\{[\text{M}_2\text{X}_{10}](\text{X}_2)\}^{4-}$ за счет образования слабых связей $\text{X}\cdots\text{X}$, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до 1,45 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-53-50007

[1] Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. // Chemical Communications, 2017. 53(1). 20–44.

[2] Zhang L., Wang K., Zou B. // ChemSusChem, 2019. 12(8). 1612–1630.

Синтез и свойства, замещенных металлокомплексов, сочетающий фталоцианиновый и азохромофоры, с редкоземельными металлами

Бычкова А.Н.¹, Шишилова А.А¹, Ковалев А.Е. ¹, Тихомирова Т.В. ¹, Ващурин А.С.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнаков

anna.bychkova150397@gmail.com

Синтез и дизайн новых фталоцианинов (Рс), содержащих различные периферические и непериферические заместители, является важной стратегией развития науки и техники. Особое внимание уделяется расширению диапазона светопоглощения металофталоцианинов, одним из методов является введение дополнительного хромофорного фрагмента на периферии макроцикла. Расширение диапазона светопоглощения за счет введения в молекулу азохромофора дает возможность использования фталоцианинов в качестве сенсоров, материалов для солнечных элементов и фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Отличительными особенностями редкоземельных металлов являются высокие координационные числа и образование комплексов различного состава с фталоцианинами, координация лантаноидов и химическая модификация периферии макроцикла фталоцианина позволит улучшить растворимость целевых комплексов и избежать агрегации.

Целью настоящей работы был синтез и изучение физико-химических свойств фталоцианинатов эрбия и гадолиния, содержащих азокраситель.

Получение комплексов фталоцианинов осуществляли темплатной конденсацией замещенных фталонитрилов с ацетатами солей редкоземельных металлов в кипящем изо-амиловом спирте в присутствии ДБУ. Разделение продуктов проводили на хроматографической колонке на силикагеле. Идентификацию состава и структуры полученных соединений проводили с помощью физико-химических методов.

Благодаря хорошей растворимости целевых комплексов в органических растворителях изучены спектральные характеристики в органических растворителях (хлороформ, ТГФ, ДМФА) полученных комплексов. В работе также было изучено влияние введения периферических и непериферических заместителей и природы соли на выход целевых продуктов.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

Магнитное поведение твердых растворов $\text{Co}_x\text{Ga}_{(1-x)2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в переменном и постоянном магнитных полях

Васильев П.Н., Денищенко А.Д., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н.

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН
anubisvas@gmail.com

Работа посвящена исследованию магнитного поведения магнитных-полупроводниковых материалов - твердых растворов между полупроводниковым ферромагнетиком CoCr_2S_4 ($T_C = 225$ K) и полупроводниковым антиферромагнетиком $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 20$ K). Внимание исследователей к халькогенидным шпинелям и, в частности, твердым растворам на основе CoCr_2S_4 с $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ обусловлен наличием у CoCr_2S_4 магнитооптического эффекта Керра и фарадеевского вращения в ближнем ИК-спектре [1-3], что делает это соединение потенциально привлекательным для использования в качестве ИК-модулятора или магнитооптических носителей информации.

Образцы исследуемых твердых растворов $\text{Co}_x\text{Ga}_{(1-x)2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в пределах концентраций $x = 0.4-0.9$ были синтезированы методом вакуумно-ампульного синтеза в изотермической зоне резистивной печи. Проведены подробные измерения температурных зависимостей статической и динамической намагниченности, а также петель гистерезиса при различных температурах. Показано наличие возможности с достаточной точностью определить основные магнитные характеристики магнитоактивных фаз, такие как коэрцитивная сила, температуры магнитных фазовых переходов путем измерения действительной части динамической магнитной восприимчивости.

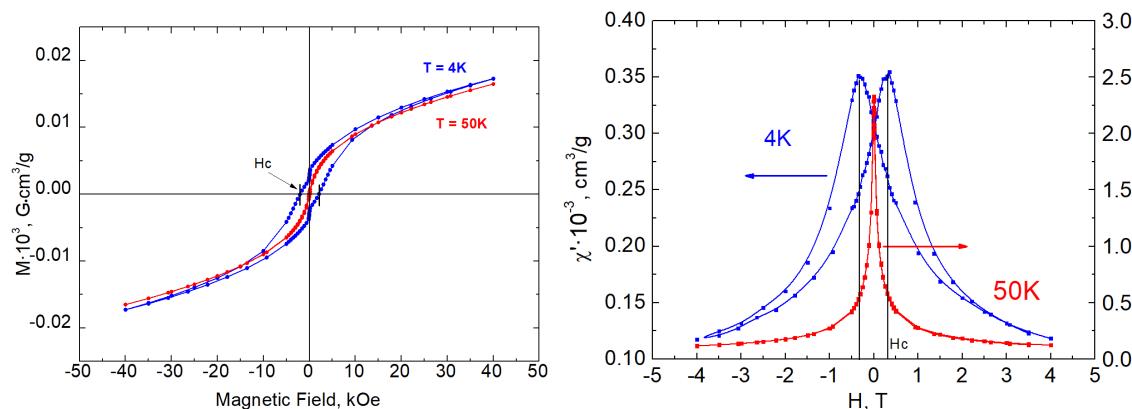


Рис. 1. Сравнение петель гистерезисов в постоянном и переменном полях при разных температурах для состава $\text{Co}_{0.4}\text{Ga}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

- [1] Ahrenkiel, R.K., Coburn, T., and Carnall, E., Magneto-optical properties of ferrimagnetic CoCr_2S_4 in the near infrared, IEEE Trans. Magn., 1974, vol. MAG-10, no. 1, pp. 2-7.
- [2]. Ahrenkiel, R.K. and Coburn, T., Hot-pressed CoCr_2S_4 : a magneto-optical memory material, Appl. Phys. Lett., 1973, vol. 72, pp. 340-341.
- [3]. K. Dey, A. Indra, A. Karmakar /Multicaloric Effect in Multiferroic Sulfo Spinel MCr_2S_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) /J.Magn.Magn.Mater. 2020. V.498. P.166090

Синтез, строение и управление сенсорными и люминесцентными свойствами координационных полимеров Sm(III) и Lu(III) с гибким мостиковым лигандом с помощью полиморфизма

Васильева А.А.^{1,2}, Демаков П.А.²

¹Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

a.vasileva2@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – пористые кристаллические вещества, состоящие из ионов металлов, связанных органическими молекулами в структуры различной размерности. МОКП на основе лантаноидов(III) являются многообещающими сенсорными материалами благодаря видимой и многоцветной люминесценции, и за счет большого разнообразия их координационной химии.

Четыре соединения $[Sm_2(phen)_2(NO_3)_2(chdc)_2] \cdot 2Solv$ были получены в разных растворителях, где Solv = DMF для **1**, DMA для **2**, DEF для **3** и NFP для **4** с выходами до 50%. Все соединения построены на основе биядерных блоков $\{Sm_2(phen)_2(NO_3)_2(OOCR)_4\}$, соединенных между собой транс-1,4-циклогександикарбоксилат-анионами в полиморфные/сольватоморфные координационные слои топологии *sql*. Образуются разные комбинации фотоактивных блоков – от бесконечных одномерных цепей для **1** до π - π -димеров с различающимися межплоскостными расстояниями в **2–4**. Внутри данной серии достигнуты и изучены полиморфные переходы **1–4** друг в друга под влиянием растворителей.

Были исследованы люминесцентные свойства соединений **1–4**, чистых а также допированных катионами Tb^{3+} , с целью получения люминофоров с зависящим от длины волны возбуждения, а также с белым цветом эмиссии. Сильная зависимость цвета эмиссии в диапазоне длин волн возбуждающего излучения 300–480 нм обеспечивается конкуренцией между несколькими типами фотоактивных фрагментов – фенантролина, а также ионов Ln^{3+} .

Синтезированы и охарактеризованы новые координационные полимеры с формулами $[Lu_2(phen)_2(NO_3)_2(chdc)_2] \cdot 2DMF$ (**5–6**). Полиморфные структуры **5** и **6** содержат слои одинаковой топологии *sql*, но имеют различающиеся ориентации карбоксилатных блоков в слоях и разную упаковку слоев, что в значительной мере влияет на их люминесцентные свойства. Была исследована люминесценция би- и trimetalлических образцов на основе соединений **5–6**, допированных сильными люминесцентными центрами – катионами Tb^{3+} и Eu^{3+} с целью получения люминофоров с настраиваемым цветом эмиссии, также зависящим от длины волны возбуждающего излучения.

Благодаря наличию относительно лабильного нитрата в координационной сфере соединений **5** и **6** и их высокой стабильности, изучено люминесцентное обнаружение с их помощью потенциально сильно координирующих анионов (таких как F^- , NO_2^- , SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ReO_4^- и т.д.) в растворах ДМФА.

Работа выполнена в рамках госзадания (Проект № 121031700321-3)

Функционализация трёхзамещённых производных клозо-декаборатного аниона – метод получения соединений вида [B₁₀H₇(1,2-NHO_{CR})(10-N₃)]⁻ (R = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr, ^tBu, Ph)

Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

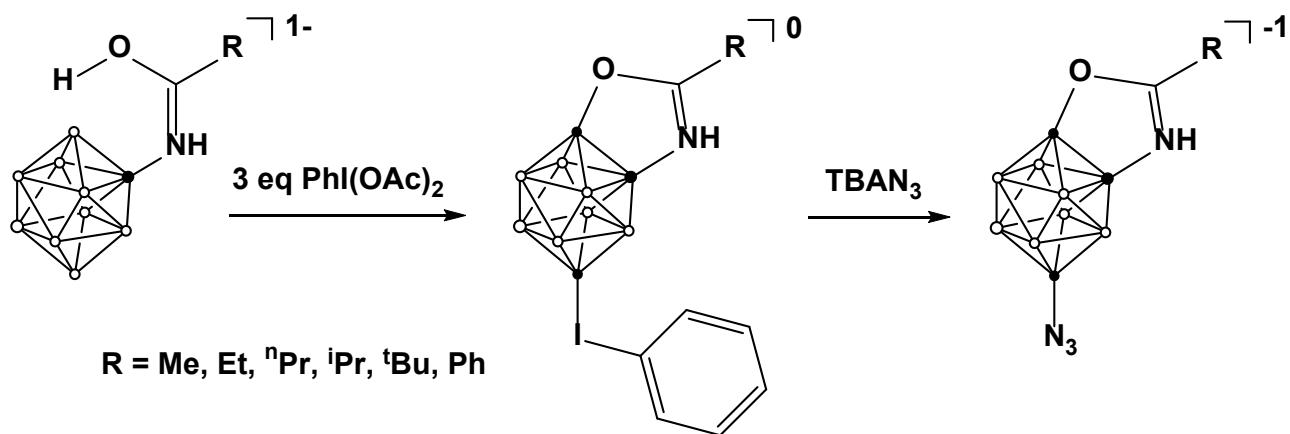
ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия
veravvoanova@ya.ru

Для целей БНЗТ онкологических заболеваний необходимо разрабатывать методы получения новых соединений, способных сочетать в себе транспортную, диагностическую и терапевтическую функции. Создание веществ, отвечающих необходимым параметрам, является одной из актуальных задач современной бороганической химии. Одним из классов подобных соединений являются аннелированные 1,2-бороксазолы, которым и посвящено настоящее исследование.

Получение производных клозо-декаборатов с апикальными заместителями может быть затруднено или невозможно по причине образования преимущественно соединений с замещением атомов водорода у экваториальных атомов бора в кластере (электрофильные реакции, реакции типа EINS), в связи с чем используется методика ипсо-замещения – замены введённой ранее функциональной группы на необходимую.

Одной из наиболее подходящих для данной операции уходящих групп является фенилиодониевая группа иодониевых производных клозо-декаборатного аниона, которая легко может замещаться на нуклеофил.

В данной работе продемонстрирована возможность получения замещённых производных клозо-декаборатного аниона с одновременным присутствием бороксазольного фрагмента и азидной группы в качестве функциональных групп. В присутствии TBAN₃ процесс ипсо-замещения в 1,2-бороксазолах протекает в течение 8 часов при температуре кипения растворителя с количественными выходами с образованием [B₁₀H₇(1,2-NHO_{CR})(10-N₃)]⁻¹⁻ (R = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr, ^tBu, Ph).



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН

Магнетизм в галогенидах и оксогалогенидах 4d- и 5d-металлов

Воробьёва А.А.¹, **Болталин А.И.**² **Морозов И.В.**², **Волкова О.С.**²,
Цымбаренко Д.М.², **Лысенко К.А.**²

¹ Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия

² МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. В соответствии с теоремой Мермина – Вагнера 2D и 1D Гейзенберговские системы не могут упорядочиться при конечной температуре. Дискуссии о формировании магнитоупорядоченного состояния в последних работах по Ван-дер-Ваальсовым магнетикам связаны с установлением роли анизотропии, что смешает фокус интереса от 3d металлов к представителям групп 4d и 5d. Однако, многие подобные Ван-дер-Ваальсовые системы, как например, MoS₂ и WSe₂ оказались немагнитны. Редкие случаи магнитного отклика в соединениях с 4d и 5d-металлами связаны преимущественно с нечетным числом электронов на 4d/5d-металлах или кластерах. Среди соединений 4d/5d-переходных металлов можно найти ряд систем, в которых нечетное число электронов формально может находиться на d-орбитали. Теоретически предсказано или экспериментально показано, что некоторые из них обладают магнитным откликом [1, 2]. В настоящей работе представлен синтез и исследование термодинамических свойств ряда представителей Ван-дер-Ваальсовых магнетиков с димерной, цепочечной и лестничной структурой: бромидавольфрама(V) WBr₅ [3], хлорида рения(V) ReCl₅ [4], хлорида осмия(IV) OsCl₄ и оксобромида молибдена(V) MoOBr₃, обменные взаимодействия в которых обусловлены наличием межмолекулярных галогенных связей.

Синтез хлоридов и бромидов проводили прямым галогенированием металлов при 700-900 °C; оксогалогенидов – путем последующего взаимодействия безводных галогенидов со следовыми количествами воды. Очистку веществ проводили возгонкой в динамическом вакууме. Полученные гигроскопичные кристаллы были охарактеризованы методами порошковой и монокристальной рентгеновской дифракции, проведен комплекс магнитных и термодинамических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-72-10034.

[1] Vorobyova A.A., Komleva E.V., Geidorf M.Y., Zaikina A.Y., Vasilchikova T.M., Zakharov K.V., Shilov A.I., Simonov S.V., Ovchenkov Y.A., Morozov I.V., Shvanskaya L.V., Streltsov S.V., Vasiliev A.N., Volkova O.S. – Journal of Alloys and Compounds. (2023). P. 172072.

[2] Yang Zhang, Ling-Fang Lin, Adriana Moreo, Elbio Dagotto. – Applied Physics Letters, (2022). 120. P. 023101.

[3] Y.-Q. Zheng, K. Peters and H. G. von Schnering. – Z. Kristallogr. NCS. (1998). 213. 471.

[4] K. F. Mucker, G. S. Smith and Q. Johnson. – Acta Cryst. (1968). B24. 874-879.

Разработка новых гетерометаллических комплексов иттрия и других металлов d блока как перспективных противоопухолевых агентов

Гавриков А.В.

ИОНХ РАН
penguin1990@yandex.ru

Развитие методов адекватной терапии злокачественных опухолей является одной из важнейших направлений современной медицины. Ключевыми проблемами этой области являются возможность формирования у опухолевых клеток множественной лекарственной устойчивости, а также недостаточно селективная цитотоксичность химиотерапевтических препаратов, вызывающая интоксикацию организма при их использовании. Один из наиболее перспективных подходов к решению этих проблем – сравнительное изучение противоопухолевой активности координационных соединений. Актуальность этого подхода определяется возможностью направленной модификации состава и строения – а, значит, и свойств – комплексов, в том числе, их физиологической активности.

В докладе представлены результаты развития этого направления на примере новых гетерометаллических комплексов $[M(Bpy)_3][Y(NO_3)_5]$, где $M = Co^{2+}$ (1), Ni^{2+} (2), Zn^{2+} (3), Bpy = 2,2'-бипиридил (рис. 1а), и $[M(Phen)_3][Y(NO_3)_5]$ (рис. 1б), где $M = Co^{2+}$ (4), Ni^{2+} (5), Zn^{2+} (6), Phen = 1,10-фенантролин. Разработаны методики получения практически однофазных образцов 1-6. Установлено, что в разбавленных водных растворах 1-6 присутствуют в основном октааквакомплексы $[Y(H_2O)_8]^{3+}$ и катионы $[M(Bpy)_3]^{2+}$ (1-3) или $[M(Phen)_3]^{2+}$ (4-6). Эти данные использованы для интерпретации результатов сравнительного изучения цитотоксичности 1-6 по отношению к нескольким линиям опухолевых клеток (в том числе, с приобретенной лекарственной устойчивостью) и к нормальным клеткам – фибробластам кожи человека (РВК). Показано, что достаточно высокая и избирательная цитотоксичность комплексов 1,4 (Co) и 3,6 (Zn) обусловлена взаимодействием указанных компонентов с рядом молекулярных мишеней, гиперэкспрессированных в опухолевых клетках.

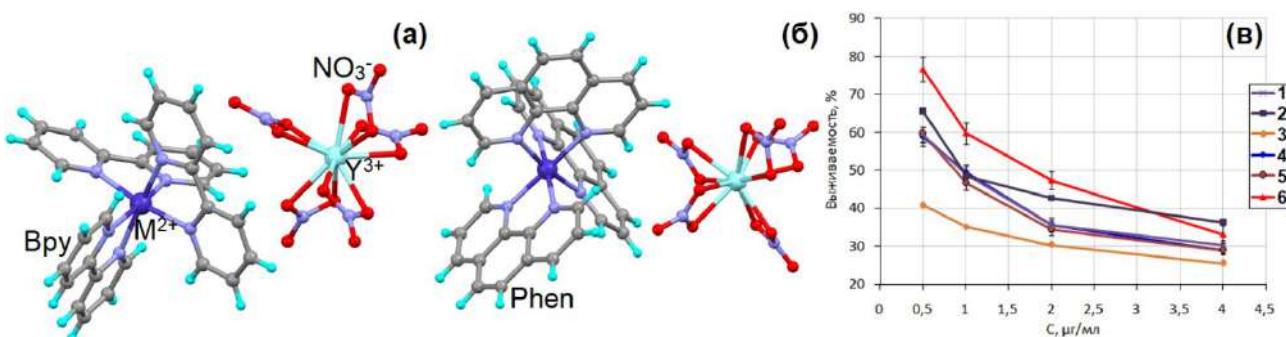


Рис 1. Молекулярная структура комплексов 1-3 (а), 4-6 (б) и кривые выживаемости клеток доксорубицин-резистентного рака молочной железы (HBL-100/Dox) после инкубации в растворах 1-6 в течение 3 суток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-23-00601.

Особенности применения пинцерного диариламидо-бис-фосфинового комплекса Ni(II) для электрокаталитического получения водорода

**Ганеев Г.Р.¹, Гафуров З.Н.², Сахапов И.Ф.², Гуцул Е.И.³ Куликова В.А.³, Киркина В.А.³,
Белкова Н.В.³, Яхваров Д.Г.^{1,2}**

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.*

²*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8*

³*ИНЭОС РАН, Россия, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.
GRGaneev@stud.kpfu.ru*

Возрастающий интерес к использованию альтернативных источников энергии и энергоносителей определяет необходимость разработки новых подходов к получению высокочистого молекулярного водорода [1]. С точки зрения современных концепций водородной энергетики и возобновляемых источников энергии особый интерес представляет электрохимическое получения H₂. В реакции выделения водорода электроны и протоны соединяются для образования молекулярного водорода, который хранит энергию в своей химической связи. Молекулярные электрокатализаторы были разработаны для ускорения этой реакции с меньшим энергетическим барьером, часто используя согласованный (концертный) перенос электрона и протона (PCET).

В данной работе представлены синтез, структура и электрокаталитическая активность в процессе получения водорода ацетонитрильного диариламидо-бис-фосфинового пинцерного комплекса Ni(II) (рис. 1). В этом комплексе атом азота PNP лиганда находится в первой координационной сфере и играет важную роль в каталитическом процессе восстановления протона, способствуя PCET эффекту, что приводит к смещению потенциала восстановления системы в более положительную область, эффективно снижая энергетический барьер при переносе электронов.

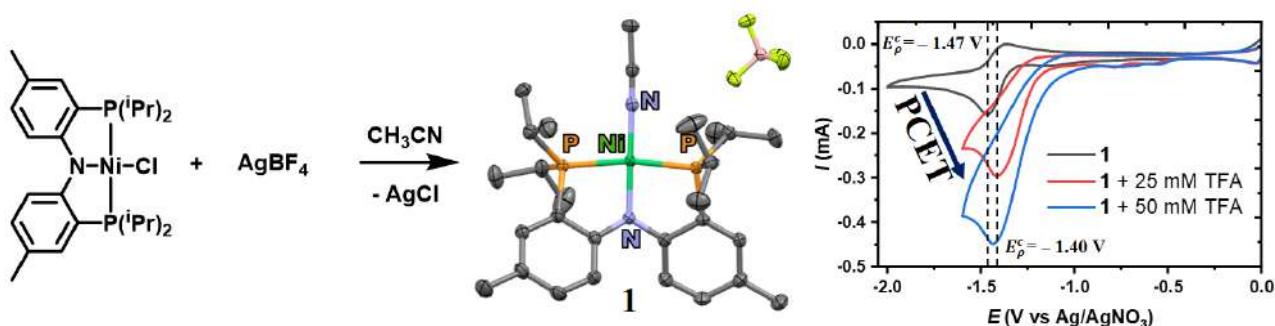


Рис. 1. Синтез, структура и электрокаталитическая активность в процессе получения водорода ацетонитрильного диариламидо-бис-фосфинового пинцерного комплекса Ni(II).

[1] Куликова В.А., Киркина В.А., Гуцул Е.И., Гафуров З.Н., Кагилев А.А., Сахапов И.Ф., Яхваров Д.Г., Филиппов О.А., Шубина Е.С., Белкова, Н.В. Основность и гидридодонорная способность гидридного комплекса палладия (II) с диариламидо-бис-фосфиновым пинцетным лигандом. — Журнал неорганической химии, 2023, 68(9), 1226–1234.

Изучение структуры слоистых полиуранатов аммония

Гербер Е.А.¹, Кром А.Д.¹, Неволин Ю.М.^{1,2}

¹ИФХЭ РАН, Россия 117342, г. Москва, Улица Обручева, 40, строение А

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

chem.gerber@gmail.com

Полиуранаты аммония играют важную роль в атомной энергетике, тем не менее, ни химический состав, ни структура таких соединений не установлены однозначно. Несмотря на то, что данные соединения удается получить только в виде поликристаллических образцов, развитие физико-химических методов характеристики веществ сделало возможным получение структурной информации об уранатах аммония, что и обусловило научный интерес к этой теме [1].

В данной работе образцы были синтезированы путем добавления водного раствора аммиака к твердому UO_3 с различным соотношением UO_3/NH_3 . Смесь перемешивали при температуре 40°C в течение 28 и 166 дней. Осадки промывали и исследовали набором физико-химических методов, включая порошковую рентгеновскую дифракцию, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), элементный анализ, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также EXAFS-спектроскопию.

Было обнаружено, что свойства продуктов реакции зависят как от соотношения UO_3/NH_3 , так и от времени синтеза. Был установлен химический состав двух монофазных образцов: $3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Все образцы обладают слоистой структурой, аналогичной скелету – оксогидроксиду U(VI), в которой межслоевые молекулы воды частично замещены катионом аммония NH_4^+ . Данные порошковой рентгеновской дифракции были использованы для уточнения структуры, при этом была получена дополнительная кристаллографическая информация (Табл. 1).

Табл. 1. Результаты уточнения структуры полиуранатов аммония

	$3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Пространственная группа	Pnnn	I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, Å	12.229(1)	12.175(1)
b, Å	15.012(1)	14.421(1)
c, Å	7.1327(8)	7.0691(7)
R _p	0.0280	0.0441
R _{wp}	0.0366	0.0498

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского научного фонда за счёт гранта № 21-73-00138*

[1] Leinders G., Acevedo B., Jutier F., Colak G., Verwerft M. // Inorg. Chem. 2023. 62. 9807-9817.

Получение гафната европия и гадолиния со структурой пирохлора и влияние СВЧ-излучения на их фазовый состав

Гречишников Н.В.¹, Никишина Е.Е.¹, Ильичёва А.А.², Подзорова Л.И.²

¹РГУ МИРЭА ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Москва, Россия

nklgrchshnkv@yandex.ru

Гафната редкоземельных элементов (РЗЭ) могут иметь как разупорядоченную структуру типа флюорит, так и упорядоченную структуру типа пирохлор, являющуюся производной от флюорита, в которой удалена 1/8 часть кислорода и частично упорядочены кислородные вакансии. Соединения с разупорядоченной структурой за счет большей дефектности применяют в качестве ионных проводников, твердых электролитов и т.д. [2]. Соединения с упорядоченной структурой, которые имеют высокие температуры плавления, низкую теплопроводность, фазовую стабильность, химическую инертность, применяют в качестве термобарьерных и антиокислительных покрытий [3].

В представленной работе получены гафната европия и гадолиния из гидроксида циркония и ацетата европия или гадолиния с применением СВЧ-излучения и термической обработки при высоких температурах. Были получены образцы, соответствующие составу $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), с СВЧ-обработкой в течение от 0 до 18 минут и термически обработанные при 1200°C . Методом рентгенофазового анализа (РФА) исследован фазовый состав полученных соединений. СВЧ-обработка в течение 15–18 минут приводит к образованию однофазного продукта со структурой флюорита. При недостаточной или излишней длительности СВЧ-обработки фазовый состав представлен оксидами гафния и европия или гадолиния. Для определения влияния температуры термообработки те же составы были получены с 15–18 минутной СВЧ-обработкой и последующей термообработкой при 1350°C и 1450°C . Полученные соединения также исследованы рентгенофазовым анализом и для них, рассчитан объем элементарных ячеек. Для образцов, термически обработанных при 1450°C на дифрактограммах присутствовали характерные для структуры пирохлора рефлексы (111), (311), (331), (511), объем ячейки для $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ составил $10,455 \text{ \AA}$, для $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ $10,454 \text{ \AA}$.

Таким образом, в данной работе показано, что СВЧ-обработка в течение определенного времени позволяет получить гафната РЗЭ со структурой флюорита при более низкой температуре и снизить температуру начала образования фазы пирохлора на 100°C , по сравнению с другими методами их получения.

[1] Environmentally sustainable facile synthesis of nanocrystalline holmium hafnate ($\text{Ho}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$)/ Sardar S., Kale, G., Cespedes, O.// Promising new oxide-ion conducting solid electrolyte. -2020. -Vol. 2. -№4. -P. 1-12.

[2] Hot corrosion of high-entropy hafnate for thermal barrier coating material subjected to molten CMAS/ Cong L., Li W., Song O., Guo Y.// Corrosion Science. -2022. -Vol. 209. -P. 1-15.

Синтез, структура и оптические свойства полупроводниковых перовскитных наночастиц CsBX_3 ($\text{B} = \text{Pb, Mn}$; $\text{X} = \text{Br, Cl}$)

Гушина В.А.^{1,2}, Сон А.Г.^{1,2}, Козюхин С.А.²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
г. Долгопрудный, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, ИОНХ РАН, г. Москва, Россия
gushchina.va@phystech.edu

За прошедшие годы активное развитие технологий биовизуализации открыло возможность раннего предупреждения различных заболеваний и диагностики с помощью флуоресцентной томографии [1]. Одним из перспективных материалов, рассматриваемых для применения в различных биологических приложениях, являются полупроводниковые наночастицы, в частности, со структурой перовскита состава CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br, I, Cl}$), которые обладают превосходными физическими и оптическими свойствами, такими как высокая подвижность носителей, яркая флуоресценция в видимой области спектра и т.д. [2].

В данной работе предложена модифицированная методика получения перовскитных наночастиц состава CsBX_3 ($\text{B} = \text{Pb, Mn}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$). В зависимости от состава перовскитных наночастиц менялись их форма, размеры и значения параметров элементарной ячейки. Например, из результатов, полученных с помощью рентгенофазового анализа, выяснилось, что при введении марганца в кристаллическую решётку перовскита параметр элементарной ячейки уменьшается, тот же эффект наблюдался при замене брома на хлор. Для коллоидных растворов наночастиц составов CsBX_3 ($\text{B} = \text{Pb, Mn}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) был проведен элементный анализ методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, с помощью которого было получено соотношение химических элементов в составе наночастиц. Замещение анионной части с брома на хлор способствует гипсохромному смещению эмиссионного максимума. Также в работе показано влияние частичной замены свинца на марганец на оптические свойства перовскитных наночастиц, в частности появление новых люминесцентных полос в области 600 нм. Приведены результаты ЭПР-спектроскопии, указывающие на наличие парамагнитных центров. Это позволило сформулировать предположение о механизме вхождения в структуру перовскита ионов Mn со степенью окисления +2.

Данная работа выполнена с помощью оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Москва.

[1] Cheng L., Chi J., Su M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2023. № 11. P. 7970. <https://doi.org/10.1039/D2TC04967H>

[2] Pan Y., Zhang Y., Kang W. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 4053. <https://doi.org/10.1039/D2MA00100D>

Структурное разнообразие комплексов Cu(I) на основе P₂N₂-циклических лигандов

Даянова И.Р., Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А.

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Арбузова, д.8, Казань, Россия
dayanova_ir@mail.ru*

Комплексы переходных металлов подгруппы меди привлекают большое внимание благодаря своим богатым фотофизическими свойствам, обусловленным многообразием структурных мотивов. 1,5-Диаза-3,7-дифосфациклооктаны представляют собой синтетически доступные бидентатные фосфиновые лиганды, которые нашли свое применение в конструировании люминесцентных комплексов. Варьирование заместителей при гетероатомах позволяет регулировать стерические и электронные свойства циклических лигандов [1-3]. В данной работе мы сообщаем о синтезе комплексов Cu(I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих различные заместители при атомах фосфора и азота. Установлено, что диазадифосфациклооктаны могут образовывать моно-, би- и полиядерные комплексы меди(I) (Рис. 1). На структуру комплексов меди(I) I-IV в ряду со стехиометрическим соотношением реакции и природой противоиона влияют заместители при атомах азота. Показано, что комплексы проявляют умеренную эмиссию в твердой фазе в широком диапазоне видимого света.

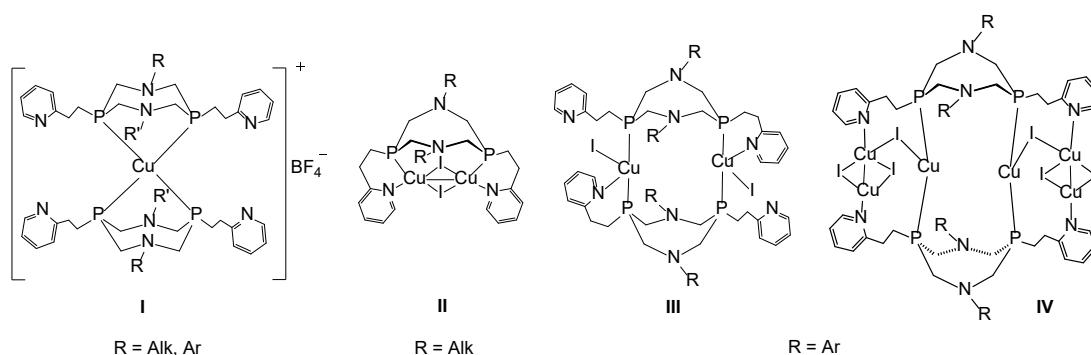


Рис. 1. Комpleксы Cu (I) с P-пиридилилэтилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 22-13-00147

- [1] Rong, M. K.; Holtrop, F.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K., *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 382, 57
- [2] Strel'nik I.D., Dayanova I.R., Kolesnikov I.E., Fayzullin R.R., Litvinov I.A., Samigullina A.I., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Musina E.I., Karasik A.A. *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58, 1048
- [3] Dayanova I.R., Shamsieva A.V., Strel'nik I.D., Kolesnikov I.E., Fayzullin R.R., Musina E.I., Hey-Hawkins E., Karasik A.A. *Inorganic Chemistry*, **2021**, 60, 7, 5402

Выращивание и исследование оптических свойств кристалла литий-натриевого молибдата $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

**Демушкин Д.Ю.¹, Денисов Д.А.¹, Грищенко И.В.², Хохлов Н.А.³, Барканова Е.С.³,
Коняшкин А.В.², Рябушкин О.А.², Автисов И. Х.³**

¹Московский физико-технический институт (НИУ)

²ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
demushkin.diu@phystech.edu

Литий-натриевый молибдат $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ (LNM) является одним из новых кристаллов, перспективных для задач нелинейной оптики. Данный материал впервые был синтезирован в 2012 г., и к настоящему моменту известны многие свойства [1, 2]. В настоящей работе мы представляем результаты измерений коэффициентов оптического поглощения кристаллов LNM на длине волны лазерного излучения 1064 нм. Коэффициент оптического поглощения способен характеризовать качество материала при его эксплуатации.

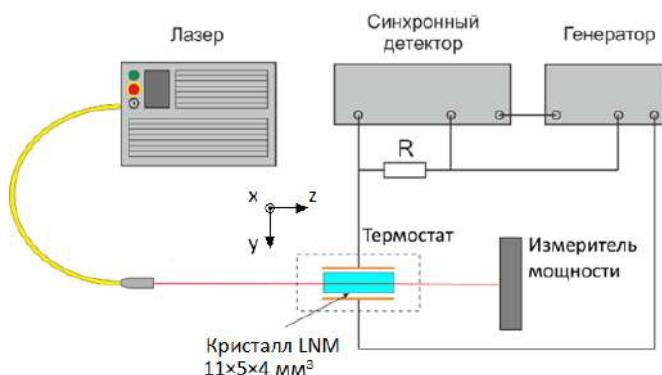


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Измерения проводились методом пьезорезонансной лазерной калориметрии (ПРЛК). Все н-о кристаллы проявляют пьезоэлектрические свойства. Было показано, что в случае однородного разогрева кристалла сдвиг частот пьезоэлектрических резонансов в первом приближении линейно зависят от температуры [3]. При разогреве образца лазерным излучением изменение его температуры можно определить напрямую по величине сдвига резонансной частоты. Коэффициент оптического поглощения определяется на основе сопоставления экспериментально измеренной кинетики лазерного разогрева с решением нестационарного уравнения теплопроводности [4]. Среднее значение измеренной методом ПРЛК величины коэффициента оптического поглощения составило $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Работа выполнена в рамках госзадания

[1] Sukharev V.A. et al. J. of Crystal Growth. 2019, V. 519, PP.35-40.

[2] Grechin S. G. et al. Optical Materials. 2023, V. 135, P. 113226.

[3] Grishchenko I.V. et al. Optics and Spectroscopy. 2020, V. 128, PP. 1368-1373.

[4] ISO 11551:2003 Test method for absorptance of optical laser components.

Влияние приложенного электрического поля на динамическую вязкость наножидкостей на основе металлоорганических фталимидов

Джага А.О.¹, Семенов Н.А.¹, Телегина Л.Н.², Келбышева Е.С.²

¹*Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмиянова РАН, Москва, Россия
art.dzhaga@gmail.com*

Электрореологические суспензии относятся к так называемым «умным материалам». В качестве дисперсной фазы используют как органические, так и неорганические соединения. В качестве неорганических дисперсных фаз обычно применяют оксиды металлов. В данной работе впервые изучены реологические свойства суспензий, в которых в качестве дисперсионной фазы использовали металлоорганические материалы, а именно фталимиды с цимантренильным фрагментом **1–2** (Рис.1). Реологические свойства сопоставляли с органическими аналогами **3–4** (Рис.1).

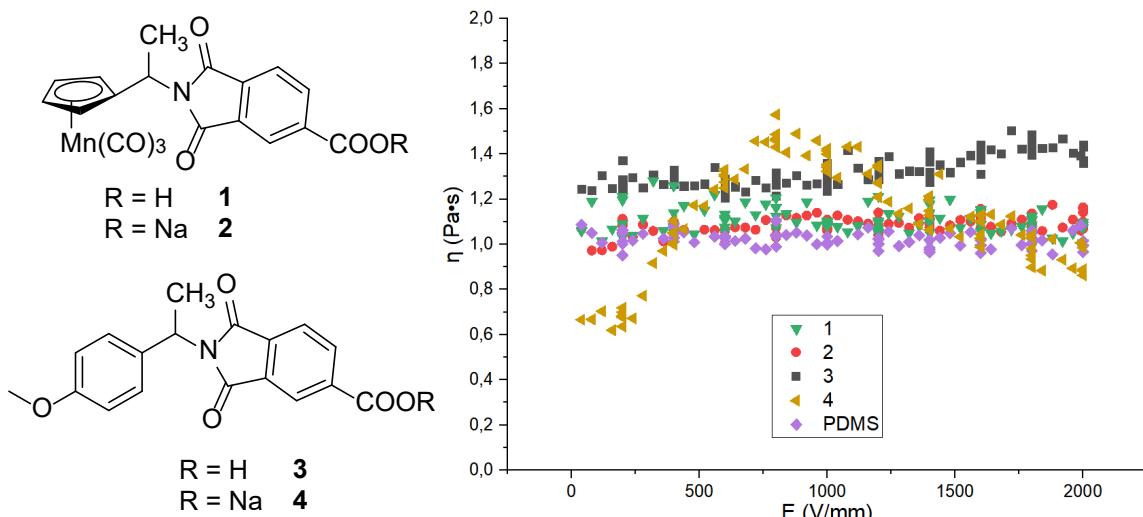


Рис. 1. Структуры образцов

Рис. 2. Зависимость динамической вязкости суспензии от приложенного электрического поля

При проведении реологических исследований в приложенном электрическом поле при концентрации наполнителя 2% в PDMS вязкость образцов 2, 3 и 4 повышается с увеличением напряженности электрического поля (Рис.2). Это косвенно подтверждается микроскопией, где было выявлено образования столбчатых скоплений частиц, что как раз и ведет к увеличению вязкости [1]. При этом в случае образца 1 наблюдается эффект электровращения Квинке [2]. Данный эффект возникает при взаимодействии двух поляризованных молекул и приводит к изменению направления вращения плоскости поляризации света, проходящего через вещество.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00192.

[1] Mezger T.G. The Rheology Handbook. – Hanover, Germany: Vincentz Network, 2014.

[2] Pannacci N., Lemaire E., Lobry L. A Rheology and structure of a suspension of particles subjected to Quincke rotation // Rheologica Acta. – 2007. – V. 46 – pp 899–904

Синтез CuO-Cu₄O₃ композита методом растворного сжигания

Евдокимова А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук, Иваново, Россия
anastasia.eudokimova@mail.ru

В настоящее время возникает интерес к использованию CuO в качестве катализаторов при воздействии УФ и видимого света, а также в роли сорбентов и магнитных полупроводников. Материал Cu₄O₃, известный как парамелаконит, обладает уникальной стехиометрией, благодаря наличию атомов меди с разными валентностями (Cu⁺, Cu²⁺). Его могут применять в качестве фотодетекторов, катализаторов и антибактериальных средств. Свойства наноструктур зависят от методов и условий их синтеза. Химические методы (соосаждение, золь-гель, гидротермальный) позволяют получить большие объемы продукта, а физические методы (лазерная абляция, пониженное давление плазмы, плазма атмосферного давления в контакте с жидкостью) позволяют получать наноструктуры без использования реагентов. Высокотемпературный самораспространяющийся синтез и метод сжигания являются перспективными методами синтеза наноструктур, так как обеспечивают быструю процедуру и препятствуют увеличению размеров и агрегации частиц. Выбор топлива оказывает влияние на свойства конечного продукта, поэтому необходимо учитывать его способность образовывать комплексы, энталпию горения и возможность образования больших объемов газов. В настоящее время имеется недостаточно данных для проведения сравнительного анализа влияния характеристик топлива на свойства получаемых продуктов.

Цель исследования – изучение закономерностей синтеза CuO-Cu₄O₃ методом растворного сжигания при использовании разной природы топлива.

Композиты на основе оксида меди получали методом сжигания, путем добавления к водному раствору нитрата меди (II), топлива в стехиометрическом соотношении 1:1. Раствор выдерживали в печи при 350 °C. Закипание раствора сопровождается газовыделением. После достижения точки самовозгорания, начинается процесс горения, с образованием черного порошка. Время эксперимента варьируется от 10 до 30 минут в зависимости от природы топлива.

. В работе использовались различные топливные добавки, такие как глицерин, лимонная кислота, яичный альбумин и мочевина. Порошки были охарактеризованы различными методами анализа и протестированы в качестве компонентов керамики и фотокатализаторов. Было обнаружено, что природа топливной добавки не влияет на фазовый состав, но влияет на удельную поверхность образцов. Также была установлена связь между размером частиц и диэлектрическими характеристиками. Все образцы проявили фотокаталитическую активность по отношению к красителю родамину Б, причем образцы с большей удельной поверхностью проявили себя как эффективные сорбенты.

Комплексы олова (IV) с молекулярным пероксидом водорода

Егоров П.А., Медведев А.Г., Майоров Н.С., Приходченко П.В.

*Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе,
ИОНХ РАН, Москва, Россия
pavel-p1998@mail.ru*

Комплексы металлов с молекулярным пероксидом водорода являются промежуточными соединениями в ряде биохимических процессов и каталитического окисления органических субстратов [1-2]. Однако, исследование таких комплексов является сложной задачей поскольку пероксид водорода является слабым лигандом, который не координируется в присутствии большинства других молекул и ионов, включая полярные растворители [3]. Это связано с низким сродством к протонам пероксида водорода по сравнению с водой, в связи с наличием дополнительной электроноакцепторной гидроксильной группы (-ОН). Сродство пероксида водорода к протону на 4 ккал/моль ниже, чем таковое для молекул воды, поэтому координация пероксида водорода к металло центру в водном растворе термодинамически невыгодна [4].

Образование комплексов молекул пероксида водорода с Co(II), Ni(II) и Cu(II) в растворах было продемонстрировано методами ЯМР спектроскопии, электронной спектроскопии и циклической вольтамперометрии [5]. В отличие от большого числа известных водных комплексов, структурно охарактеризован единственный молекулярный комплекс пероксида водорода с цинком [6], который стабилизирован водородными связями H₂O₂ и тозильными лигандами второй координационной сферы цинка. Однако в кристаллической структуре обнаружено частичное замещение позиций пероксида водорода молекулами воды в соотношении 50/50.

В данной работе комплексообразование в системе SnCl₄-H₂O₂ изучали методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹⁷O и ¹¹⁹Sn. При растворении SnCl₄ в безводном растворе пероксида водорода происходит образование комплекса SnCl₄(H₂O₂)₂. Последовательное добавление эквивалентных количеств воды по отношению к олову привело к замене пероксида водорода на воду в координационном окружении олова и образованию комплексов SnCl₄(H₂O₂)(H₂O) и SnCl₄(H₂O)₂, соответственно. Добавление 18-краун-6 эфира в систему способствовало кристаллизации из реакционной массы соответствующих комплексов в виде аддуктов с макроциклическим эфиром SnCl₄(H₂O₂)₂·H₂O₂·18-краун-6, SnCl₄(H₂O₂)(H₂O)]·18-краун-6.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант РНФ №22-13-00426)*

- [1] Peroxides in Metal Complex Catalysis / Z. Ma, K. T. Mahmudov, V. A. Aliyeva [et al.] // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 437. I. 15. P. 213859.
- [2] Derat, E. The Poulos-Kraut Mechanism of Compound I Formation in Horseradish Peroxidase: A QM/MM Study. / E. Derat, S. Shaik // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 10526–10533.
- [3] DiPasquale, A. G. Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin / A. G. DiPasquale, J. M. Mayer // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. I. 6. P. 1812-1813.
- [4] Hunter, E. P. L. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update / E. P. L. Hunter, S.G. Lias // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Vol. 27. P. 413–656.
- [5] Wallen M. Coordination of Hydrogen Peroxide with Late-Transition-Metal Sulfonamido Complexes / C. M. Wallen, J. Bacsa, C. C. Scarborough // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. I. 9. P. 4841-4848.
- [6] Wallen M. Hydrogen Peroxide Complex of Zinc / C. M. Wallen, J. Bacsa, C. C. Scarborough // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. I. 46. P. 14606-14609.

Катализаторы реакции гидрирования CO₂ в метанол Ru – In₂O₃/ZrO₂: влияние добавки рутения на характеристики катализатора

Ефремов Р.А.¹, Машкин М.Ю.^{1,2}, Баткин А.М.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
roman_yefremov@mail.ru

Утилизация CO₂ является важной задачей ввиду его влияния на экологию. Одним из путей его утилизации является процесс гидрирования с получением метанола и других ценных продуктов. В последнее десятилетие активно исследуют катализаторы на основе In₂O₃, показывающие высокую селективность по метанолу и обладающие большей стабильностью по сравнению с традиционными катализаторами синтеза метанола из синтез-газа, имеющие состав Al₂O₃-CuO-ZnO. Несмотря на способность к активации молекулы CO₂, на индий(III) оксидных катализаторах активация водорода происходит медленно, поэтому для повышения активности катализатора вводят добавки благородных металлов, среди которых наиболее интересен рутений как самый дешёвый из них.

В данной работе методом осаждения из раствора ZrO(NO₃)₂ аммиаком был получен образец ZrO₂. На его основе пропиткой по влагоемкости раствором In(NO₃)₃ были приготовлены образец 5In₂O₃/ZrO₂, а далее 0.5Ru/5In₂O₃/ZrO₂ нанесением раствора Ru(OH)Cl₃. Также приготовлены образцы сравнения на коммерческом ZrO₂-La₂O₃. Катализаторы исследовали методами РФА, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и протестирували в реакции гидрирования CO₂.

Методом РФА установлено, что получен ZrO₂ аморфной модификации. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для катализатора 5In₂O₃/ZrO₂ показали, что в образце присутствуют мезо- и микропоры.

Наивысшую селективность по метанолу демонстрируют образцы 5In₂O₃/ZrO₂(La) и 0.5Ru/5In₂O₃/ZrO₂(La), но при этом образец 5In₂O₃/ZrO₂(La) показывает высокую селективность уже при 225 °C. Лучшими характеристиками из протестированных образцов обладает 5In₂O₃/ZrO₂(La): при повышении температуры до 310 °C практически не снижается селективность по метанолу: она составляет 84 % при конверсии CO₂ 2.6 %, производительность составила 0.25 г_{метанол} Г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

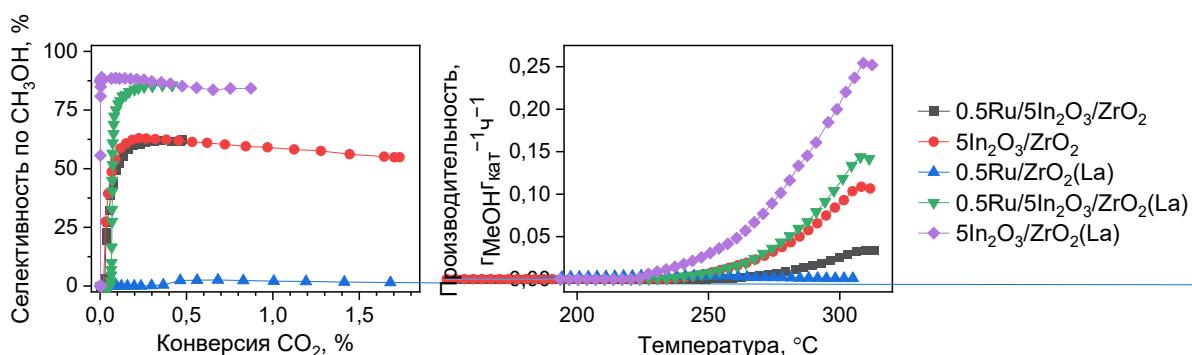


Рис.1 Зависимость селективности по метанолу от конверсии CO₂
и производительности по метанолу от температуры

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 23-73-30007)*

Гетероанионные комплексы РЗЭ с пентафторбензойной и 2,4,6-триметилбензойной кислотами и ароматическими N-донорными лигандами

Ефромеев Л.М. ^{1,2}, **Шмелев М.А.** ³, **Шаповалов С.С.** ⁴, **Вараксина Е.А.** ⁵, **Тайдаков И.В.** ⁵,
Сидоров А.А. ¹, **Еременко И.Л.** ¹

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² НИУ ВШЭ факультет Химии, Москва, Россия

³ Лаборатория нанобиоматериалов и биоэфектов для терапии социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

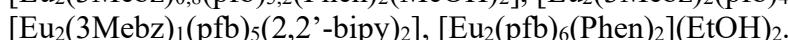
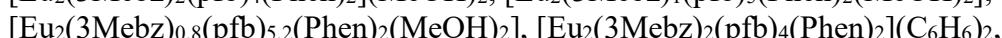
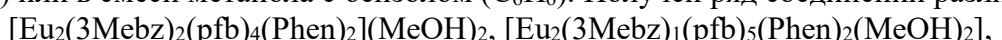
⁴ Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

⁵ Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева

lmefromeev@edu.hse.ru

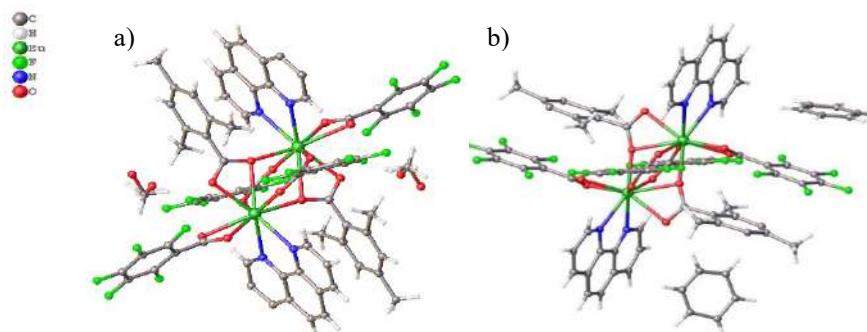
Варьирование нековалентных взаимодействий позволяет направленно влиять на строение, химические и физические свойства веществ и материалов. Особенно принципиально их влияние при образовании полимерных структур координационных соединений с ароматическими лигандами [1].

В рамках данной работы исследовано строение и фотолюминесцентные свойства гетероанионных комплексов европия с анионами пентафторбензойной (Hpfb) и 2,4,6-триметилбензойной (H3Mebz) кислот с 1,10-фенантролином (Phen) и 2,2'-бипиридином (2,2'-бipy) в метаноле (MeOH), в этаноле (EtOH) или в смеси метанола с бензолом (C_6H_6). Получен ряд соединений различного состава:



Выявлено, что основными структурообразующими мотивами для всех соединений являются перекрывания систем типа арен-перфторарен и многочисленные H-F водородные связи.

Рисунок 1. Строение соединения $[\text{Eu}_2(3\text{Mebz})_2(\text{pfb})_4(\text{Phen})_2](\text{MeOH})_2$ (а), $[\text{Eu}_2(3\text{Mebz})_2(\text{pfb})_4(\text{Phen})_2](\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (б).



Стоит упомянуть, что в случае использования бензола, меняется геометрия комплекса и наблюдается трёхпалубное $\pi \dots \pi$ взаимодействий. В то время как использование хелатирующего 1,10-фенантролина приводит к образованию комплексов, где анионы 3Mebz^- ориентированы относительно 1,10-фенантролина. Были изучены фотолюминесцентные свойства полученных соединений РЗЭ. Наибольший квантовый выход наблюдался для молекулярного комплекса $[\text{Eu}_2(3\text{Mebz})_2(\text{pfb})_4(\text{Phen})_2](\text{C}_6\text{H}_6)_2$ и составил 38%, что указывает на значительное влияние стабилизации кристаллической упаковки соединения за счёт $\pi \dots \pi$ взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект номер 22-73-10192)

[1] M.A. Shmelev, et al. – Materials, 2020, 13, 5689

Синтез и исследование свойств координационных полимеров на основе галловой кислоты, двухвалентных металлов и лантаноидов

Захаров Д.И., Архипова Д.П., Зинина Ю.Г., Келасьева Е.В.

ФГБОУ ВО Самарский Государственный Технический Университет,
Самара, Россия
di71635iva@gmail.com

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) - это новый класс гибридных пористых соединений с выдающимися сорбционными характеристиками. МОКП состоят из металл-оксо-кластеров, связанных органическими лигандами, в роли которых могут выступать органические соединения с различными функциональными группами (карбоксилатная, гидроксильная и др.). Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств МОКП на основе двухвалентных металлов, лантаноидов и галловой кислоты. Синтезированные ранее галлаты металлов рассматривались лишь для сорбции или разделения газов, а также как носители лекарственных веществ. В данной работе проведен кристаллохимический анализ в комплексе программ ToposPro для МОКП на основе галловой кислоты и Ca, Co, Ni, Mn, Mg, Eu и Nd с целью установления топологии и построения натурального тайлинга исследуемых МОКП. Галлаты неодима и европия имеют двумерную топологию 4^2L1 , т.е. являются слоистыми. Галлат кальция имеет уникальную топологию, поскольку запись о ней в базе данных отсутствует. Остальные галлаты имеют трехмерную кристаллическую решетку с топологией pth . Для МОКП Mg, Co и Ni тайлинг имеет конфигурацию $[4.8^2] + [8^3]$, то есть натуральный тайлинг построен из двух типов тайлов. Тайлинг МОКП Ca имеет вид $3[4^4.8^2]+2[3^2.4^3.6.8^2]$, состоящий из натуральных тайлов двух видов: $[4^4.8^2]$ и $[3^2.4^3.6.8^2]$. В практическом плане изучение структуры соединений и построение тайлов позволяет осуществлять дизайн новых материалов и формировать рекомендации для их синтеза.

При исследовании условий синтеза установлено, что для галлатов лантаноидов наиболее эффективным является сольватермальный синтез в ДМФА, а для галлатов двухвалентных металлов - гидротермальный. Рентгенофазовым анализом подтверждена структура полученных галлатов. ИК-спектроскопическим исследованием установлено, что в координации металла участвуют не только атомы кислорода карбоксильной группы, но и кислороды гидроксильных групп. Для галлатов лантаноидов показано разделение их кристаллов на наноразмерные объекты – плоскости. Термогравиметрический анализ образцов МОКП Nd и Co показал, что разложение данных галлатов сопровождается двумя термическими эффектами. Пробный эксперимент по исследованию проводимости показал ее наличие только у галлата кобальта, синтезированного в ДМФА.

Синтез и особенности строения координационных соединений переходных металлов с 3-арилиден-1-пирролинами

Зверева О.В.^{1,2}, Воронина Ю.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Ерёменко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

lesja.zvereva@gmail.com

Координационные соединения переходных металлов находят применение в различных областях науки. Использование органических молекул, демонстрирующих биологическую активность, в качестве лигандов для синтеза комплексных соединений является одним из способов получения новых веществ с модифицированными или кооперативными свойствами. Ненасыщенные аналоги производных пирролидина – 3-арилиден-1-пирролины – представляют интерес в роли N-донорных лигандов, поскольку данные органические соединения способны ингибировать формирование бактериальных биопленок группы патогенов ESKAPE, отличающиеся повышенной резистентностью к антибиотикам [1].

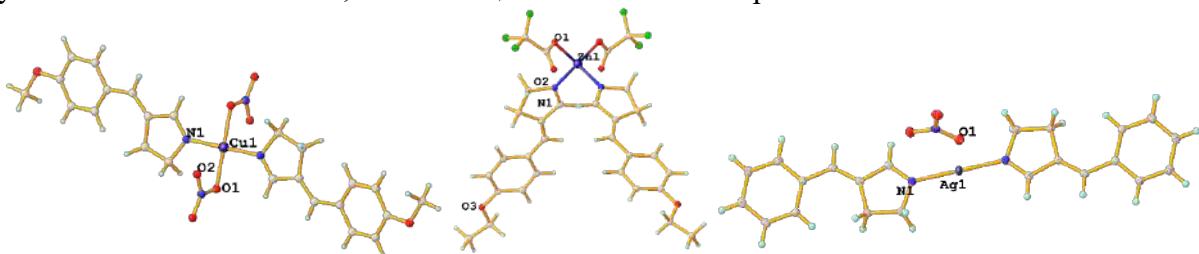


Рис. 1. Примеры полученных соединений

В рамках данной работы получены координационные соединения переходных металлов (Cu^{II} , Zn^{II} , Ag^{I}) с различными производными 3-арилиден-1-пирролина (рис. 1) и проведен анализ строения полученных соединений. Для трифторацетатных комплексов меди(II) наблюдается зависимость их строения от типа заместителя в арилиденовом фрагменте органического лиганда. Для всех типов комплексов проанализированы нековалентные взаимодействия как с участием лигандов, так и, при наличии, при участии катионов. Изучение подобных взаимодействий важно для понимания биохимических процессов и возможности их моделирования в дальнейшем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Научного Фонда
(проект № 23-13-00374)*

[1] A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, A.S. Melyashova, J.K. Voronina, A.G. Strelnik, S.Z. Vatsadze, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.A. Fedorova, O.G. Sinyashin, RSC Advances, 7 (2017) 50955-50960.

Возможность комплексообразования (2Z)-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамида и его производных с Pd(II)

***Игонин А.С.¹, Исаева Е.И.¹, Пелипко В.В.¹, Байчурин Р.И.¹, Макаренко С.В.¹,
Хромова О.В², Ларионов В.А.²***

¹*РГПУ им. А. И. Герцена, факультет химии, Санкт-Петербург*

²*ИНЭОС им. А. Н. Несмиянова РАН, Москва
as@igonin-02.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется разработке методик синтеза и исследованию состава комплексных соединений палладия с азотсодержащими циклометаллированными лигандами, которые могут найти широкое применение в катализе, в частности в реакциях Сузуки-Мияуры. Значительное внимание оказывается комплексам палладия с семикарбазонами, имеющим широкий набор свойств [1].

Целью данной работы является синтез семикарбазонов (2Z)-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамида (SMK-3) и (2Z)-N-фенил-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамида (SMK-5), осуществление реакции их комплексообразования с Pd(II) и исследование каталитической активности полученных комплексов в реакциях Сузуки-Мияуры. Синтез комплексных соединений палладия с выходами 74.8% (PdSMK-3) и 65.5% (PdSMK-5) осуществляли по модифицированной методике [1]. Полученные соединения были очищены перекристаллизацией.

Идентификацию состава и строение полученных соединений осуществляли методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии с привлечением двумерных гетероядерных (HMQC, HMBC) экспериментов, а также методом MALDI-TOF- спектрометрии.

Показано, что координация семикарбазонов к Pd(II) осуществляется атомом азота азометинового фрагмента, атомом кислорода карбонильной группы и атомом углерода бензольного кольца ацетофенонового фрагмента. Образование комплекса Pd(II) с SMK-3 подтверждается значительным смещением в область слабого поля сигнала NH в спектре ЯМР ¹H и расщеплением сигналов C^o и C^m в спектре ЯМР ¹³C{¹H}. Также происходит значительное смещение в область слабого поля сигнала одного из C^o, что подтверждает образование связи C^o-Pd. В случае PdSMK-5, аналогично PdSMK-3, наблюдается расщепление сигналов C^o и C^m в спектре ¹³C{¹H} в области 118–135 м.д., а также значительное смещение сигнала Cⁱ ацетофенонового фрагмента лиганда в область слабого поля, что также подтверждает образование связи Cⁱ-Pd.

Согласно данным масс-спектрометрии полученные соединения представляют собой биядерные комплексы с мостиковым атомом хлора. Наличие пяти изотопов палладия и двух изотопов хлора обусловливает появление в масс-спектрах PdSMK-5 серии пиков в диапазоне 759–750 Да для катиона [Pd₂L₂Cl]⁺ с доминирующим сигналом молекулярного иона при m/z равном 753 Да.

[1] Vila J. M., Pereira T., Ortigueira L. M. [и др.]. // Journal of Organometallic Chemistry. 1998. № 556. p. 21 - 30.

Электрохимическое генерирование, спектральные свойства и реакционная способность радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля

Кагилев А.А.¹, Гафуров З.Н.¹, Михайлов И.К.¹, Морозов В.И.¹,
Сахапов И.Ф.¹, Гущул Е.И.², Белкова Н.В.², Яхваров Д.Г.

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

²ИНЭОС РАН, Россия, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.

al-kagilev@mail.ru

Управление стерическими и электронными свойствами комплексов переходных металлов является одной из основных задач современной металлоорганической химии [1]. В данной работе получены и исследованы спектроэлектрохимические свойства комплексов подгруппы никеля на основе несимметричного бензотиазольного (**1-2**) и симметричных диариламидобис(фосфиновыми) (**3**) и NHC-бис(фенолятными) (**4-6**) пинцерных лигандов. Установлено, что электрохимическое окисление полученных соединений приводит к образованию комплексов с частицами никеля (III) (**1-2**) и стабильных лиганд-центрированных аминильных или феноксильных радикалов (**3-6**) (рис.1). Разработан фотохимический метод деметаллирования радикальных комплексов, заключающийся в разрыве связей метал–лиганд, что является актуальной задачей современной координационной химии и может найти широкое применение в синтезе биологически активных молекул [2].

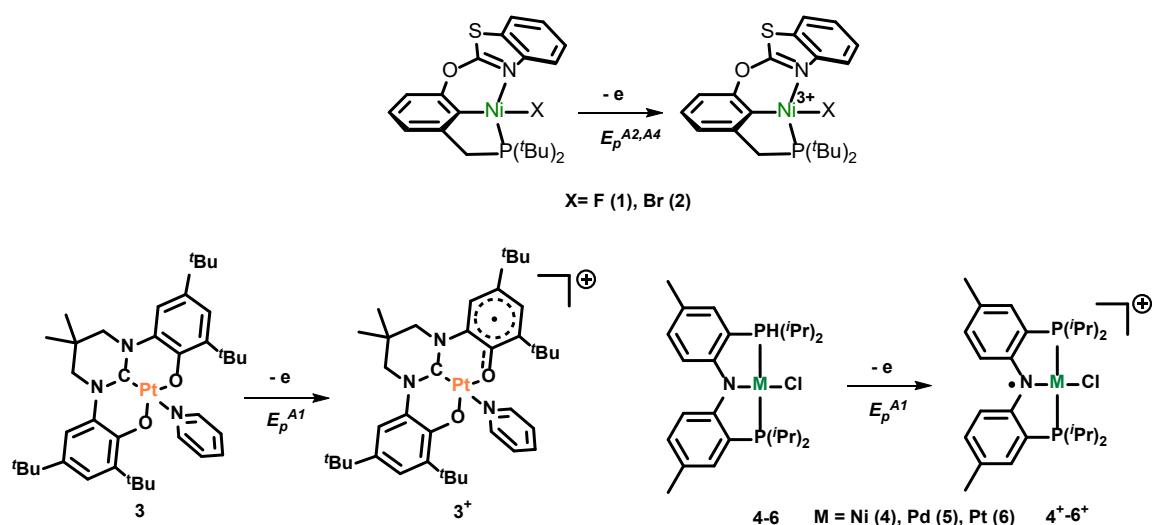


Рис. 1. Электрохимическое окисление пинцерных комплексов 1-6.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ)
в рамках научного проекта № 23-73-01215.

[1] Mikhailov I.K., Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Morozov V.I., Kantukov A.O., Zueva E.M., Ganeev G.R., Sakhapov I.F., Toropchina A.V., Litvinov I.A., Gurina G.A., Trifonov A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., — Catalysts, 2023, 13(9), 1291.

[2] Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Sakhapov I.F., Morozov V.I., Kantukov A.O., Zaripov R.B., Zueva E.M., Mikhailov I.K., Dobrynnin A.B., Kulikova V.A., Kirkina V.A., Gutsul E.I., Shubina E.S., Belkova N.V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. — Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 956, 118084.

Кристаллохимия и термические свойства ацетата и сорбата калия

Калле П., Беззубов С.И., Чураков А.В.

Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН
kalle@igic.ras.ru

Многие соли калия являются промышленно значимыми соединениями. Так, сорбат калия – популярный консервант (Е202), а ацетат калия наиболее известен как эффективный антиобледенитель. Несмотря на их широкое применение, данные о твердофазном строении этих простых соединений отсутствуют. Более того, без знания кристаллической структуры невозможно понять механизмы фазовых переходов, сведения о которых не согласуются между собой в случае ацетата, а для сорбата вообще были получены лишь в 2021 г.

С помощью рентгеноструктурного анализа впервые исследованы кристаллические структуры сорбата и ацетата калия (рис. 1). Показано, что оба соединения представляют собой 2D-координационные полимеры, образующие слоистые упаковки с чередующимися алифатическими и металл-кислородными областями. Рентгенофазовый анализ при разных температурах в совокупности с дифференциальной сканирующей калориметрией и термомикроскопией позволили однозначно определить количество полиморфов и диапазоны их существования. Сорбат калия при 156°C претерпевает фазовый переход, связанный с исчезновением взаимодействия между катионом калия и двойной связью сорбивого фрагмента. Это приводит к нарушению трансляционной симметрии перпендикулярно слоям и резкому увеличению расстояния между слоями в алифатической области. Ацетат калия образует три полиморфа, различающиеся степенью упорядоченности. Высокотемпературная орторомбическая модификация переходит при понижении температуры до 156°C в моноклинную, а ниже 59°C с потерей центра инверсии объем моноклинной ячейки восьмикратно возрастает. Снижение симметрии определяется углом наклона ацетатных групп и их неэквивалентностью при ограничении термических колебаний атомов. Таким образом, это исследование впервые раскрывает структуры и объясняет термическое поведение сорбата и ацетата калия.

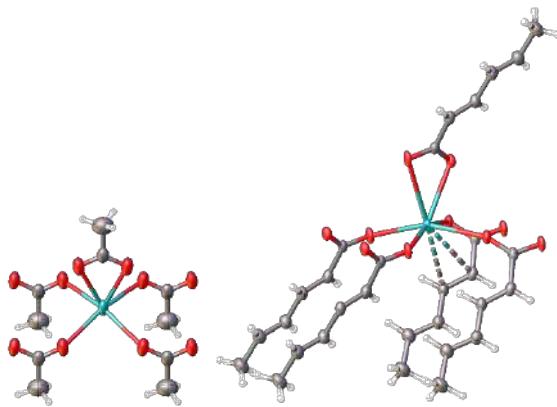


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур ацетата и сорбата калия

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда,
 проект № 23-23-00208

Координационные соединения нитратов и перхлоратов переходных и редкоземельных элементов с некоторыми амидами: синтез, структура, термическое поведение

**Караваев И.А.¹, Савинкина Е.В¹, Малушки Е.Б.¹, Полухин М.С.¹, Родригес Рикардо П.А.¹,
Пастухова Ж.Ю.¹, Брук Л.Г.¹, Фомичев В.В.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.²,
Григорьев М.С.³, Ретивов В.М.⁴**

¹МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
mister.karavaev@inbox.ru

Координационные соединения переходных и редкоземельных элементов находят широкое применение в современной прикладной химии, а также прикладном материаловедении поскольку могут быть использованы в качестве компонентов катализаторов в органическом и нефтехимическом синтезе, в технологии получения новых люминесцентных и магнитных материалов, наночастиц оксидов, оксосульфидов, оксогалогенидов и различных других соединений, сочетающих в себе ряд уникальных физико-химических свойств.

В настоящей работе представлен подбор оптимальных условий синтеза, выделения и идентификации координационных соединений на основе нитратов и перхлоратов некоторых переходных элементов (кобальта, никеля, ванадия и серебра), а также редкоземельных элементов с различными амидными лигандами, такими как формамид, карбамид, ацетамид, метилкарбамид, 1,3-диметилкарбамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид.

Фазовый и химический состав, а также кристаллическое и молекулярное строение выделенных продуктов осуществляли совокупностью методов анализа, а именно, элементный анализ, комплексно-норметрическое титрование, ICP-MS, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, ESI-масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия).

В результате работы было получено около 100 новых ранее не описанных координационных соединений, которые служили прекурсорами при синтезе наночастиц оксидов либо оксохлоридов соответствующих элементов. Было показано влияние природы лиганда на температуру формирования конечных фаз, а также на процесс термодеструкции. Полученные в результате термического разложения наночастицы были охарактеризованы такими методами как рентгенофазовый анализ, SAXS, просвечивающая электронная микроскопия. Была показана возможность применения некоторых наночастиц оксидов в качестве катализаторов реакции эпоксидирования аллилового спирта в глицерид, а самих координационных соединений в качестве компонентов при синтезе тонкопленочных электретных материалов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда
(проект № 23-23-00576)*

Окислительное присоединение алкилгалогенидов и галогенов к ациклическим диаминокарбеновым комплексам Pt(II) и Pd(II)

Карчевский А.А., Каткова С.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
st084093@student.spbu.ru

Окислительное присоединение простых молекул (галогены и алкилгалогениды) к металлоцентру в металлогорганических комплексах является основополагающей реакцией в катализе и дизайне новых соединений [1]. Перспективными субстратами для проведения окислительного присоединения служат депротонированные ациклические диаминокарбеновые (ADC) комплексы в плоскоквадратной d^8 -конфигурации, способные легко присоединять новые лиганды в апикальные положения. Кроме того, такие комплексы легко получаются сочетанием изоцианидных комплексов с N,N'-дифенилгуанидином [2].

В нашей работе исследовано окислительное присоединение MeI, EtI, I₂ и Br₂ к комплексам Pt(II) и MeI к Pd(II) (Схема 1), поскольку ранее с ADC-комплексами подобные исследования не проводились. Все соединения выделены в виде мелкокристаллических порошков и охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа.

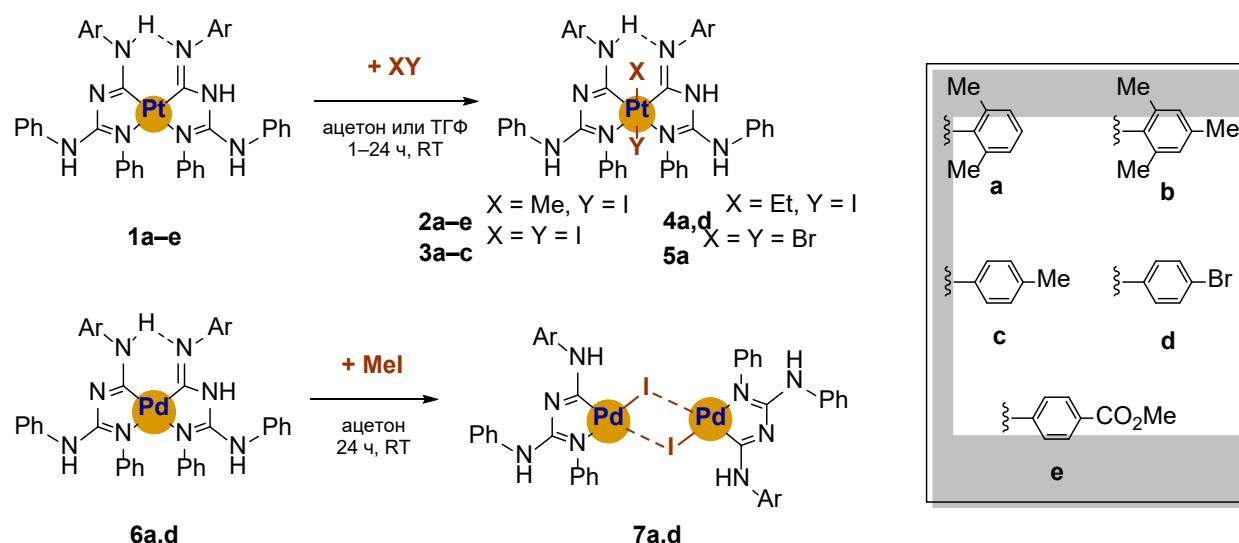


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (24-23-00367).

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Crespo M., Martínez M., Nabavizadeh S.M., et al. Coord. Chem. Rev. **2014**. V. 279. P. 115.

[2] Kinzhalov M., Luzyanin K. Russ. J. Inorg. Chem. **2022**. V. 67. P. 48.

Модификация фотолюминесценции октаэдрических кластерных комплексов путем их объединения с комплементарными органическими эмиттерами

Кашник И.В.¹, Molard Y.², Брылев К.А.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

²Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, Ренн, Франция

kashnik@niic.nsc.ru

Люминесцентные органические, неорганические и гибридные материалы являются предметом активного изучения большого числа исследовательских групп среди мирового научного сообщества. Одним из перспективных классов соединений для создания таких материалов являются октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения, общая формула которых может быть выражена как $[\{M_6X_8\}L_6]^n$, где M – металл, X и L – лиганды внутренней и внешней сферы комплекса. Комплексы такого состава обладают интенсивным поглощением в ультрафиолетовом и видимом спектральном диапазоне, вплоть до 550 нм. Их объединение с люминесцирующими в этом диапазоне соединениями может приводить к существенной модификации спектральных и фотофизических свойств результирующего материала не только вследствие комбинации спектров эмиссии, но и по причине энергетического переноса между двумя эмиссионными центрами. Одними из подходящих для такого объединения кандидатов могут выступать синие органические люминофоры, примеров которых насчитывается огромное количество.

В данной работе мы объединили несколько октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с производными антрацена и тетрафенилэтилена, используя ионный, основанный на взаимодействии анионных кластерных фрагментов с катионами органических производных, и супрамолекулярный, основанный на образовании водородных связей между комплементарными фрагментами, подходы. В полученных гибридных соединениях наблюдается эффективный энергетический перенос, а также, в ряде случаев, существенное изменение цвета эмиссии (Рис. 1). Подробности о синтезе, строении и люминесцентных свойствах полученных соединений будут представлены в докладе.

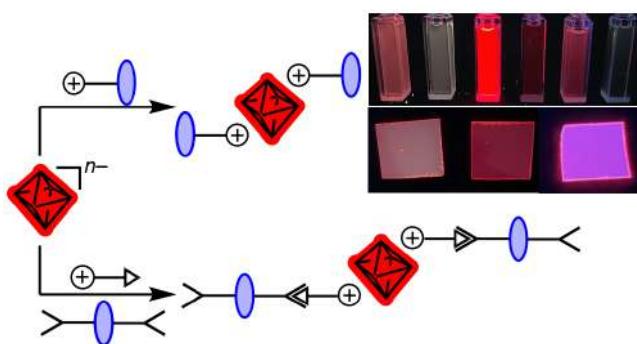


Рис. 1. Схематичное представление используемых в работе подходов, а также эмиссия некоторых из полученных гибридов под действием УФ излучения

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ-19-73-20196-П

Слоистые координационные полимеры на основе алифатического карбоксилата церия: политипия и колоссальное тепловое расширение

Кендин М.П., Шаульская М.Д., Цымбаренко Д.М.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
mr.kendin@mail.ru

Карбоксилаты металлов представляют собой обширное семейство координационных соединений, привлекающих интерес исследователей благодаря богатому разнообразию кристаллических структур и физико-химических свойств. В частности, пропионаты ($\text{Prop}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) металлов исследовались как материалы с необычной структурной динамикой, обусловленной конформационным вращением алифатических групп в анионных лигандах. Целью настоящей работы является установление кристаллохимических особенностей для слоистых моногидратов пропионатов РЗЭ.

В рамках работы синтезировано соединение состава $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$, для которого методами рентгеновской дифракции установлено существование двух политипов (α и β) слоистого строения, обладающих идентичной конфигурацией полимерных слоев и отличающихся мотивом упаковки последних. Помимо супрамолекулярной организации, политипы демонстрируют существенные различия в тепловом расширении. Согласно данным рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния при переменной температуре, α -политип демонстрирует немонотонный ход температурной зависимости параметров элементарной ячейки с характерной аномалией в интервале температур 190–210 К. Анализ главных компонент тензора теплового расширения в диапазоне 190–210 К выявляет колоссальные положительные ($+899.4(5) \text{ MK}^{-1}$) и отрицательные ($-427(3) \text{ MK}^{-1}$) линейные КТР, превышающие таковые для большинства известных материалов с аномальным тепловым расширением. Напротив, кристаллы β -политипа характеризуется всесторонним положительным тепловым расширением, близким к линейному [1].

Выполненные в рамках работы квантовохимические расчеты подтверждают определяющий вклад вандерваальсовых взаимодействий в термодинамическую стабилизацию того или иного политипа. Кроме того, обнаружено, что тепловые деформации в структуре α -политипа приводят к релаксации напряжений в полимерных слоях за счет сжатия последних.

Таким образом, в работе установлено существование политипии для слоистого моногидрата пропионата церия, а также выявлено критическое влияние мотива упаковки слоев на тепловое расширение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10089

[1] M. Kendin., M. Shaulskaya, D. Tsymbarenko. Polytypism and Packing-Dependent Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in a 2D Layered Cerium-Based Coordination Polymer – Crystal Growth & Design, 2024, 24, 3, 1474–1484. doi: 10.1021/acs.cgd.3c01419

Синтез, строение и свойства циклометаллированных комплексов родия(III) и иридия(III) и продуктов их взаимодействия с иодом

Киселева М.А.^{1,2}, Беzzубов С.И.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

marina.kiseleva@chemistry.msu.ru

Октаэдрические *bis*-циклометаллированные комплексы иридия(III) с β -дикетонатными лигандаами отличаются высокой термодинамической стабильностью, а также обладают уникальными оптическими и электрохимическими свойствами, которые определяют возможность применения комплексов в качестве светоизлучающих диодов или фотосенсибилизирующих красителей в ячейках Грэтцеля. В настоящее время существует потребность в увеличении эффективности таких устройств, что может быть достигнуто путем модификации лигандов или замены центрального иона. Существует ряд исследований, посвященных изучению влияния лигандного окружения на свойства комплексов иридия(III), в то время как работы по замене металла на родий практически отсутствуют. Кроме того, в таких устройствах комплекс вступает в контакт с иод-содержащим медиатором (редокс-парой I_3^-/I^-), поэтому важно понимать природу возможных взаимодействий.

В связи с этим, в рамках настоящей работы, была поставлена цель выяснить, в какой степени замена иридия(III) на родий(III) влияет на оптические и окислительно-восстановительные свойства, а также изучить возможные взаимодействия между комплексами и различными формами иода.

Практическая часть работы выполнялась в 2 этапа. На первой стадии были синтезированы и проанализированы две серии циклометаллированных комплексов родия(III) и иридия(III) с 2-фенилпиридином в качестве модельного циклометаллируемого (C^N) лиганда и различными β -дикетонами. Показано, что разнолигандные дикетонатные комплексы образуют различные кристаллические упаковки в зависимости от координированного дикетоната, в то время как замена металла значимо на упаковку не влияет. При помощи электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии установлены зависимости положения длинноволновых полос в спектрах комплексов и редокс-потенциалов от металла и β -дикетонатного лиганда. Кроме того, был обнаружен первый пример циклометаллированного комплекса родия(III), обладающего эмиссией, вызванной агрегацией.

На втором этапе было изучено взаимодействие иода с модельными ацетилацетонатными комплексами иридия(III), для которых в роли C^N лигандов были выбраны 2-фенилпиридин и 1-фенил-2-((4-R)-фенил)бензимидазолы (R = H, Cl). Все полученные соединения были охарактеризованы 1H , ^{13}C ЯМР, РФА, РСА, ТГА/ДСК, спектроскопией КР. Показано, что модельные комплексы претерпевают количественные превращения с образованием уникальных координационных 1D-полимеров. Изучение термической устойчивости данных соединений привело к получению димерных комплексов с мостиковоыми атомами иода. Сопоставление структурных и термических данных позволяет предположить ключевое влияние нековалентных взаимодействий на температуры и энталпии разложения полимеров.

Оценка зонной структуры приповерхностного слоя ZrO₂ методом спектроскопии диффузного отражения

Киселевич А.Г., Соснов Е.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
anastasia.kiselevich@yandex.ru

Развитие нанотехнологий, создание наноразмерных структур и покрытий на поверхности твердого тела, в корне изменяющих свойства материала, нуждается в точном анализе строения и физико-химических свойств поверхности исходной матрицы. Одним из материалов, представляющих интерес в качестве термо- и химически стойкой матрицы, является диоксид циркония. Однако строение поверхности ZrO₂ и ее активность в реакциях обеспечивающих формированиеnanoструктур и нанослоев осложняются полиморфизмом диоксида, что требует разработки методов анализа, чувствительных к различиям в строении поверхности материалов. В данной работе рассмотрено применение электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), позволяющей оценивать координационное состояние (и соответственно физико-химические свойства) тонкого (< 5 нм) приповерхностного слоя материала, для характеристизации строения диоксида циркония.

Исследования осуществляли на порошке ZrO₂, полученным аммиачным осаждением из раствора оксинитрата циркония, подвергнутом отжигу при 300-1300°C. Температурный режим обеспечивал удаление с поверхности материала всех форм воды и полную кристаллизацию аморфной составляющей ZrO₂. Фазовый состав образцов контролировали РФА. Спектры ЭСДО получали на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss, Германия) с фотометрическим шаром в диапазоне 220-700 нм с шагом 1 нм. Из полученных спектров в области границы фундаментального поглощения выделены полосы поглощения [1], отвечающие межзонным переходам в приповерхностной области ZrO₂.

В ходе анализа результатов разделения атрибутированы спектральные переходы, отвечающие координационному состоянию атомов Zr в составе моноклинной (~5,05 эВ) и тетрагональной (~4,65 эВ) модификаций ZrO₂. Установлено формирование в запрещенной зоне уровней, отвечающих образованию кислородных вакансий в составе диоксида и предложены схемы зонной структуры двух полиморфных форм диоксида циркония.

*Работа выполнена на базе Первого всероссийского инжинирингового центра
технологии молекулярного наслаждения СПбГТИ(ТУ)
(соглашение Министерства образования и науки России № 075-15-2021-028)*

[1] Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения // Журнал физической химии, 2009, Т. 83, № 4, С. 746-752.

Особенности строения, спектральных и координационных свойств порфиринового комплекса оксо-молибдена(V) с гетероциклическими азотистыми основаниями

Климова И.А.^{1,2}, Моторина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

evm@isc-ras.ru

По оригинальной методике реакцией комплексообразования между MoO_3 и H_2TTP получен порфириновый комплекс оксо-молибдена(V) оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси) молибден(V) ($\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}$). Исследованы его строение, спектральные свойства и реакция с гетероциклическими азотистыми основаниями – имидазолом (**Im**), 4-пиколином (**Pic**) и N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином (**PyC₆₀**).

Реакционную способность $\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}$ по отношению к N-основаниям исследовали методом время-зависимого спектрофотометрического титрования на рабочей длине волны $\lambda = 450 \text{ нм}$ (рис. 1). Химическое строение $\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}$ и продуктов его реакций с основаниями – координационных триад состава $\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}$: N-основание 1: 2 установлено методами УФ-видимой, ИК и ¹Н ЯМР спектроскопии поглощения и масс-спектрометрии.

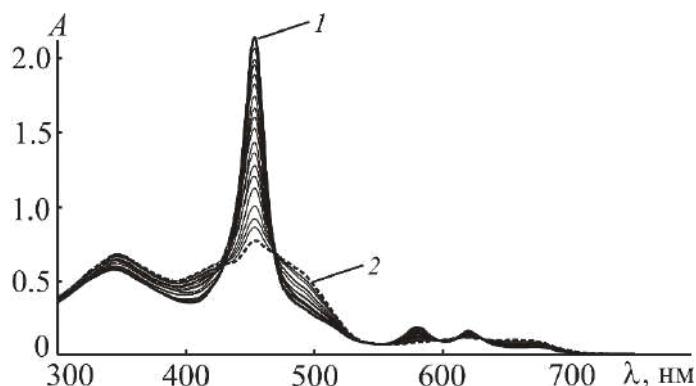


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}$ ($C = 1.61 \times 10^{-5}$ моль/л) с добавками Im 2.90×10^{-5} (1) и 1.41×10^{-2} (2) моль/л. Остальные линии соответствуют промежуточным концентрациям Im

Согласно полученным данным в толуоле в контролируемых условиях ($C_{\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}}$, $C_{\text{основание}}$, $\lambda_{\text{раб}}$, температура, время) $\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}$ образует устойчивые катионные комплексы состава $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Im})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$, $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Pic})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ и $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyC}_60)_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$. Реакция представляет собой быстро устанавливающееся равновесие координации двух молекул оснований. В случае Pic и PyC₆₀ в равновесных смесях наблюдается медленная внутримолекулярная перегруппировка аксиальных лигандов. В докладе будет рассмотрена перспектива использования $\text{O}=\text{Mo(OEt)TTP}$ и $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyC}_60)_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ соответственно в хемосенсорике и в качестве донорно-акцепторных триад в оптоэлектронике.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 122040500043-7) на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Методы направленной функционализации карбоксониевых производных клозо-декаборатного аниона

Клюкин И.Н., Колбунова А.В., Жижин К.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва Ленинский проспект д 31,
klukinil@igic.ras.ru

Карбоксониевые производные клозо-декаборатного аниона общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$, R=Алкил, Арил, представляют интерес в связи с их необычным строением, а также возможностью их дальнейшей функционализации.

Первый подход к функционализации карбоксониевых производных основан на протонировании борного остова с образованием систем общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}(\text{H}^{\text{fac}})]^0$. В качестве протонирующего агента используется трифторметансульфоновая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Далее полученное протонированное карбоксониевое производное клозо-декаборатного аниона вводится в реакцию с органическими нуклеофилами, такими как нитрилы или простые эфиры.

Иной подход основан на процессах исчерпывающего бромирования полученных карбоксониевых производных. Данное взаимодействие осуществляется при комнатной температуре в среде дихлорметана CH_2Cl_2 .

Иной подход основан на щелочном гидролизе $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$ с образованием $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$. Процесс протекает в мягких условиях при температуре 60°C. При этом одна из гидроксильных групп легко протонируется с образованием протонированной формы $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})(\text{OH}_2)_2]^-$.

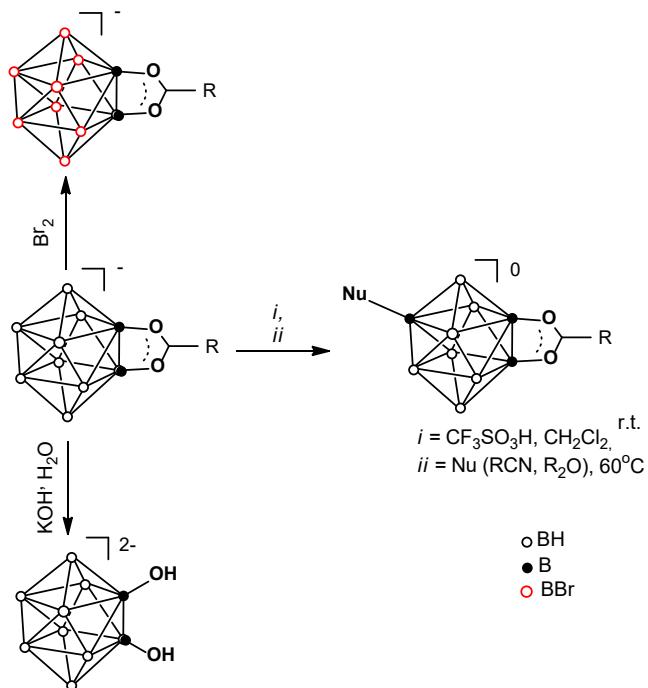


Рис. 1. Схема функционализации карбоксониевого производного $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$, R=Алкил, Арил.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 22-73-00201.

Исследование взаимодействия металлической меди с концентрированной серной кислотой при нагревании

Кокорев М.А., Кобрин М.Р., Кудряшов М.Ю., Матвеев Е.Ю.

«МИРЭА - Российский технологический университет», Москва, Россия
maxkokorew@yandex.ru

При прохождении курса общей и неорганической химии, в частности, при изучении темы «Окислительно-восстановительные реакции», студенты часто сталкиваются с растворением различных металлов в кислотах-окислителях. Основное внимание, как правило, уделяется расстановке коэффициентов методом электронно-ионного баланса, однако гораздо меньше внимания уделяется различным направлениям протекания одних и тех же реакций. Например, при написании реакции растворения меди в концентрированной серной кислоте студенты указывают образование сульфата меди(II), диоксида серы и воды, но реально при проведении данной реакции часто наблюдается образование других продуктов, в частности черного осадка, который согласно литературным данным является сульфидом меди(I). [1]

Наши исследования показали, что данный черный осадок на самом деле имеет гораздо менее однородный состав. Так, по результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), было показано, что продукт имеет только одну кристаллическую фазу - оксид меди(II). Видно, что в образце присутствуют и рефлексы непрореагировавшей металлической меди. Рентгеновский фотоэлектронный спектр показал наличие также сульфида меди(I) и гидроксида меди(I).

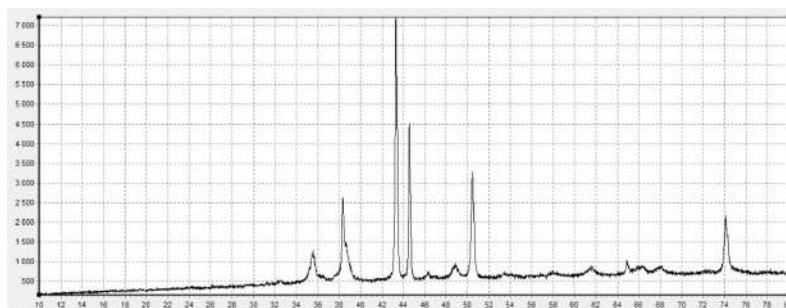


Рис. 1. Дифрактограмма образующегося осадка.

Интересно, что образующийся черный осадок растворяется только после его отделения от раствора и повторной реакции с концентрированной серной кислотой.

Таким образом, можно сделать вывод, что при нагревании меди в H_2SO_4 (конц.) в данных условиях образуется система, состоящая из кристаллического оксида меди(II) и аморфных сульфида меди(I) и гидроксида меди(II). Дальнейшие исследования будут направлены на объяснение стабильности данного осадка в исходной горячей концентрированной серной кислоте и исследование других закономерностей в этих системах.

[1] A. Sulcius*, E. Griskonis, N. Zmuidzinaviciene, 2019, World J. Chem. Educ., 7, 3, 196-202.

Карбоксониевые производные *клозо*-додекаборатного аниона: синтез и физико-химические свойства

Колбунова А.В., Клюкин И.Н., Жижин К.Ю.

Лаборатория химии бора и гидридов, ИОНХ РАН, Москва
zdimchi391@mail.ru

Клозо-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ занимает одно из центральных мест в химии бора и, в частности, химии полиэдрических бороводородных структур. Производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ находят широкое применение в различных областях, например, в медицине (препараты для ^{10}B -нейтронозахватной терапии и др.), катализе, оптоэлектронике и др. В данной работе были получены 1,2-дизамещенные карбоксониевые производные *клозо*-додекаборатного аниона. Образование данных производных основано на процессе электрофильно-индуктируемого нуклеофильного замещения, где в качестве нуклеофилов выступают кислоты или их сложные эфиры. В качестве электрофильного индуктора был взят эфират трехфтористого бора $BF_3^*Et_2O$, а все реакции проводили в среде соответствующих кислот или сложных эфиров.

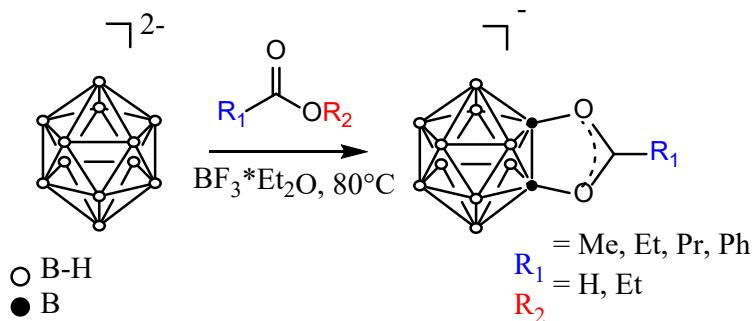


Схема 1. Синтез карбоксониевых производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Все полученные продукты были охарактеризованы методами мультиядерной ЯМР-спектроскопии (1H , ^{11}B и ^{13}C), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентген-структурного анализа.

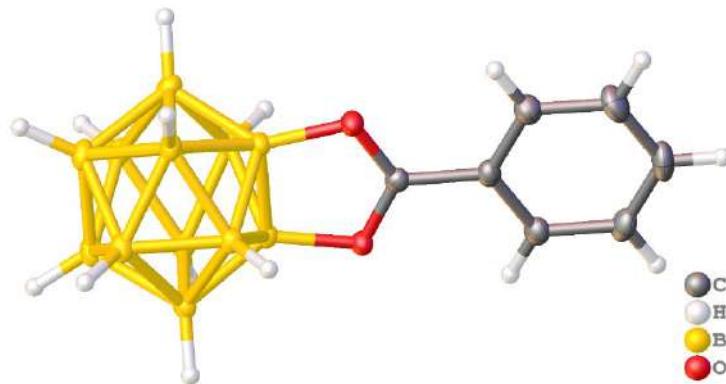


Рис.1. Строение аниона $[1,2-B_{12}H_{10}O_2CPh]^-$ по данным РСА

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 22-73-00201

Моно- и биядерный нитрозильные комплексы железа с 3,5-дихлортиофенилом – новые донорыmonoоксида азота (NO)

Конюхова А.С.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
askonyukhova@gmail.com

Низкомолекулярные нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами являются “рабочей формой” оксида азота (NO) [1] и перспективным семейством протекарств с широким спектром фармакологического действия [2]. Показано, что использование в синтезе НКЖ тиофенолов с различными заместителями позволяет получать комплексы с высокой противоопухолевой [3] и антибактериальной [4] активностью.

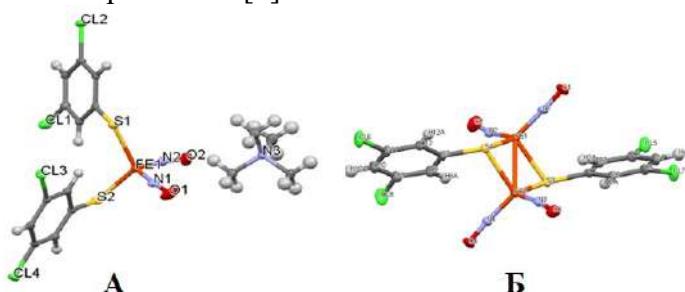


Рис. 1. Молекулярные структуры НКЖ 1 (А) и 2 (Б).

Настоящая работа является продолжением поиска малотоксичных НКЖ этого семейства: синтезированы моно- (1) и биядерный (2) НКЖ с 3,5-дихлортиофенилом (рис.1) реакцией обмена $S_2O_3^{2-}$ лигандов в $[Fe(S_2O_3)_2(NO)_2]^{3-}$ на 3,5-дихлортиофенильные с выходами ~80%. Изучено их строение и свойства в твердой фазе (методами РСА, ИК- и ЯГР спектроскопии) и в растворах (количественное определение NO_2^- методом Грикса). Определены показатели цитотоксического (МТТ тест) и антибактериального действия (*Escherichia Coli* (штамм ВВ) и *Micrococcus luteus* (штамм 21/26)) синтезированных комплексов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ
(государственное задание № 124020500019-2).*

[1] A.F. Vanin, Dinitrosyl Iron Complexes As a “Working Form” of Nitric Oxide in Living Organisms // Cambridge Scholars Publishing: Newcastle, UK, 2019, p. 279.

[2] С.М. Алдошин, Н.А. Санина // Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии, Том 1. под ред. А.И. Григорьева и Ю.А. Владимира. – Москва, МАКС Пресс, 2015, с.72-102.

[3] Sanina N.A. et al. // J. of Coord. Chem. 2021, p. 743–761.

[4] Pokidova O.V., et al. // Dalton Trans. 2023. p. 2641

Комплексы свинца(II) с тридентатным бипиридинсодержащим гидразидным лигандом, полученные в различных электрохимических условиях

Крысантьева А.И., Панова Е.В., Сафин Д.А.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
krysantieva1@gmail.com

Современная химия оперирует большим разнообразием методов синтеза для получения координационных соединений. Помимо традиционных синтетических подходов активно используется синтез в электрохимических условиях. Варьирование условий реакций может привести к образованию различных продуктов.

В настоящей работе представлены результаты исследования структур тетраядерного $[Pb_4L_4(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$ (**1**· $4H_2O$) и моноядерного $[PbL_2] \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ (**2**· $MeOH \cdot 2H_2O$) комплексов, полученных электрохимическим окислением свинцового анода в атмосфере окружающей среды для **1**· $4H_2O$ и в атмосфере азота для **2**· $MeOH \cdot 2H_2O$ в растворе N' -изоникотиноилниклиногидразонамида (**HL**) в смеси CH_3CN и $MeOH$.

Полученные желтые призматические кристаллы комплекса **1**· $4H_2O$ и оранжевые игольчатые кристаллы комплекса **2**· $MeOH \cdot 2H_2O$ были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Комплекс **1**· $4H_2O$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $I2/a$ с фрагментом $[Pb_2L_2(CO_3)]$ и двумя молекулами воды в асимметрической элементарной ячейке, содержащей два биядерных катиона $[Pb_2L_2]^{2+}$, образованных катионами $[PbL]^+$. Каждый катион металла хелатирован тридентатным лигандом **L** через 2-пиридильный и иминный атомы азота и карбонильный атом кислорода (рис. 1). Комплекс **2**· $MeOH \cdot 2H_2O$ кристаллизовался в моноклинной пространственной группе $P21/n$ с фрагментом $[PbL_2]$, молекулой метанола и двумя молекулами воды в асимметрической элементарной ячейке, где каждый лиганд **L** проявляет тридентатный тип координации, образуя шестичленное координационное окружение N_4O_2 (рис. 1).

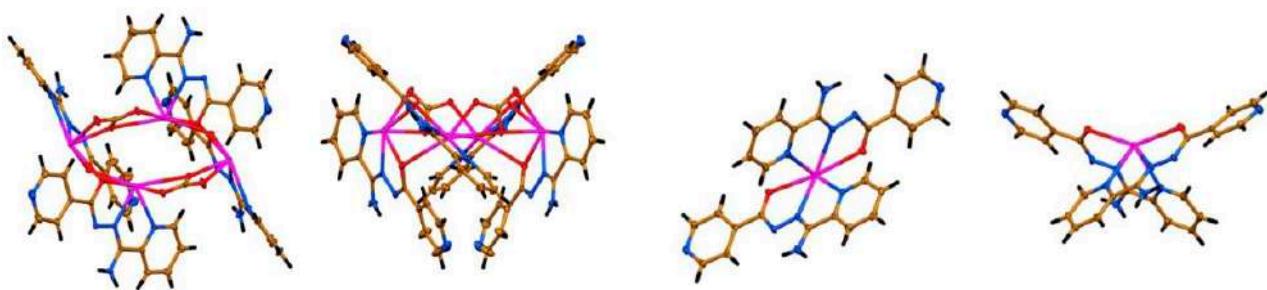


Рис. 1. Различные виды на молекулярные структуры **1** (слева) и **2** (справа).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00118

Водородно-связанные и координационные полимеры на основе функционализированных кремнийорганических строительных блоков

Кутумов С.П.¹, Холодков Д.Н.^{1,2}, Гончарова И.К.^{1,2}, Арзуманян А.В.^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva РАН

skutumov@yandex.ru

Изучение новых классов пористых материалов – водородно-связанных (HOF) и металл-органических каркасных полимеров (MOF) – является актуальным направлением исследований на протяжении последних двадцати лет. Они образуются посредством ассоциации строительных блоков – полифункциональных органических лигандов (в случае HOF) или полифункциональных органических лигандов и металл-содержащих строительных блоков. Выбор строительных блоков позволяет настраивать свойства соответствующих HOF/MOF, в первую очередь удельную площадь поверхности. Это ключевое свойство открывает широкие возможности для их применения: в хранении/разделении газов, в процессах переноса заряда, в качестве химических сенсоров, катализаторов и др. К настоящему времени число органических строительных блоков для построения HOF/MOF заметно возросло. Однако синтез лигандов сложного строения и/или необычной геометрии часто представляет собой многостадийную задачу. Недавние исследования, посвящённые функционализации органосилоксанов [1], открывают путь к получению сложных полифункциональных органосилоксановых строительных блоков нетипичной геометрии, обладающих гидрофобными свойствами и термической стабильностью.

Ряд стереорегулярных тетракис(карбоксифенил)тетрацикlosилоксанов, которые могут быть получены исходя из коммерчески доступных алкоксисиланов с дальнейшим жидкофазным аэробным окислением [1] соответствующих тетракис(толил)тетрацикlosилоксанов [2], был предложен в качестве строительных блоков для получения HOF/MOF. Более 20 координационных полимеров/MOF и HOF были получены в «мягких» (r.t., 1 атм) условиях и охарактеризованы с помощью РСА. Также при использовании сверхкритического CO₂ был получен ряд гидрофобных и термостабильных металл-органических аэрогелей.

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10172-П).

[1] Goncharova I.K., et al. Aerobic Co-/N-hydroxysuccinimide-catalyzed oxidation of p-tolylsiloxanes to p-carboxyphenylsiloxanes: synthesis of functionalized siloxanes as promising building blocks for siloxane-based materials // Journal of the American Chemical Society — 2019. — V. 141, №. 5. — P. 2143-2151.

[2] Goncharova I.K., Kutumov S.P., et al. The selective synthesis of di- and cyclosiloxanes bearing several hidden p-tolyl-functionalities // Journal of Organometallic Chemistry. — 2022. — V. 978. — 122482.

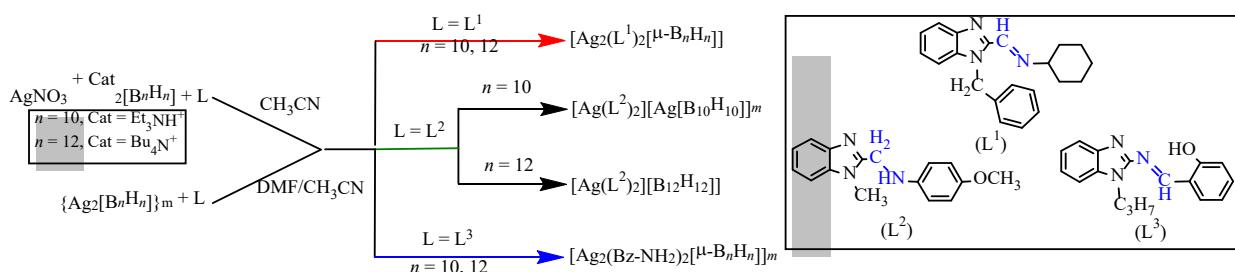
Особенности комплексообразования серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и N -донорными гетероциклическими лигандами

Кхан Н.А., Никифорова С.Е., Кубасов А.С., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН
nadya.khan@mail.ru

В рамках данного исследования впервые проведено систематическое исследование комплексообразования серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и хелатирующими азагетероциклическими лигандами 2,2'-бипиридин (bipy) и 1,10-фенантролин (phen) в системе $AgNO_3 / [B_nH_n]^{2-} / L$, а также производными бензимидазола с различными линкерными группами ($-\text{CH}=\text{N}-$ (L^1), $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ (L^2) или $-\text{N}=\text{CH}-$ (L^3)) как в системе $AgNO_3 / [B_nH_n]^{2-} / L$, так и $\{Ag_2[B_nH_n]\}_m / L$. Показано влияние природы органического лиганда и типа линкерной группы на состав и строение образующихся соединений. В частности, в случае менее объемных лигандов L ($L = bipy$ или $phen$) независимо от используемого кластерного аниона бора селективно выделены полимерные комплексы $[Ag_2L[B_{10}H_{10}]]_m$ или $[Ag_2L_2[\mu\text{-}B_{12}H_{12}]]_m$.

Установлено, что ход реакций комплексообразования в присутствии производных бензимидазола существенно отличается от вышеописанных. Независимо от состава исходной системы (соли или полимерные комплексы-прекурсоры) в зависимости от типа линкерной группы в составе лиганда выделены: биядерные комплексы $[Ag_2(L^1)_2[\mu\text{-}B_nH_n]]$ ($n = 10, 12$) в случае лиганда L^1 с $-\text{CH}=\text{N}-$ группой, катионно-анионные соединения $[Ag(L^2)_2][Ag[B_{10}H_{10}]]_m$ и $[Ag(L^2)_2][B_{12}H_{12}]$ для лиганда L^2 с $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ группой, а также полимерные комплексы $[Ag_2(Bz\text{-}NH}_2)_2[\mu\text{-}B_nH_n]]_m$ ($n = 10, 12$), содержащие 1-пропил-2-аминобензимидазол (Bz-NH₂) – фрагмент деградации лиганда L^3 по линкерной группе $-\text{N}=\text{CH}-$.



Все полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ (РСА). На основании данных РСА проанализированы особенности строения образующихся соединений, в частности различные связевые или позиционные способы координации кластерных анионов бора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

**Синтез моно- и дифенантренилсодержащих клатрохелатов
железа и кобальта(II) – перспективных электрокатализаторов реакции
выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$, их строение и физическая адсорбция
на практически важные углеродные материалы**

Лимарев И.П., Теплоногова М.А., Котцов С.Ю.

Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Limarev.1995@mail.ru

Нуклеофильным замещением моно- и дихлоросодержащих кратрохелатных предшественников [1] под действием анионных производных соответствующих S,N -нуклеофилов, генерированных *in situ* под действием триэтиламина как органического основания, по схеме 1 были получены моно- и дизамещенные рёберно-функционализированные кратрохелаты железа и кобальта(II), содержащие терминальный(-е) поликароматический(-е) фенантренильный(-е) фрагмент(-ы).

Состав и строение полученных комплексов установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA.

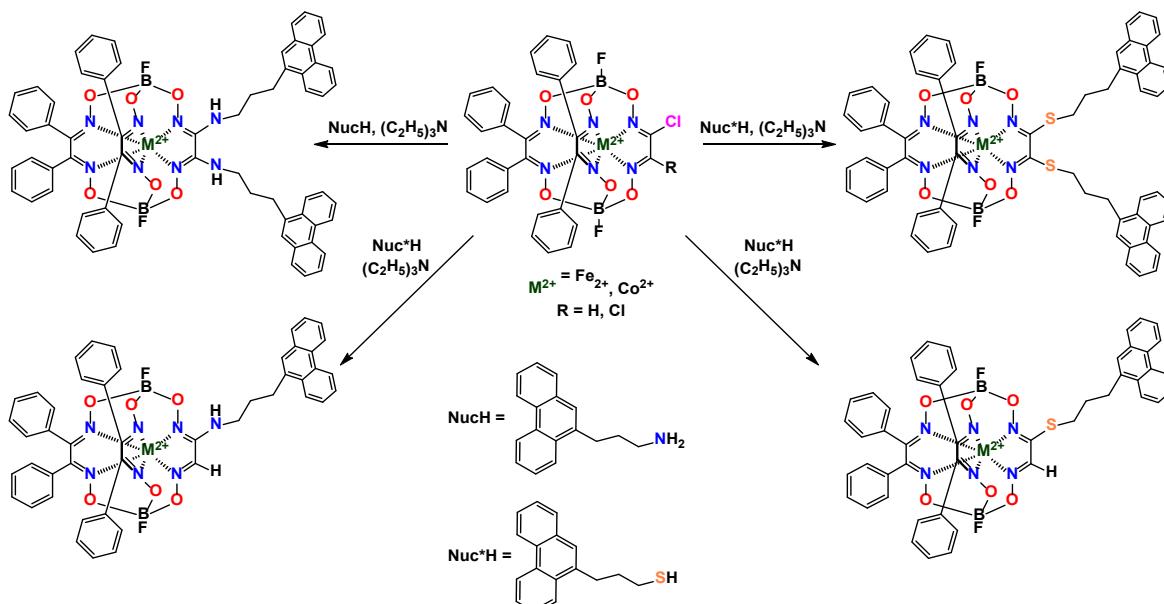


Схема 1

Была изучена физическая адсорбция полученных перспективных электрокатализаторов РВВ на поверхность углеродных носителей с высокой удельной площадью поверхности (активированный уголь, восстановленный оксид графена и углеродная бумага), являющихся катодными материалами в полупромышленных генераторах высокочистого водорода из кислых растворов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-20145).

[1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р.Кремер, *Клеточные комплексы металлов: кратрохелаты возвращаются*, Springer Граница, Москва, 2019

Кристаллическая структура пероксодисульфата тетраамминцинка и пероксодисульфата бария

**Майоров Н.С., Егоров П.А., Трипольская Т.А., Мельник Е.А., Михайлов А.А.,
Медведев А.Г., Приходченко П.В.**

*Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН
mayorov.n.s@gmail.com*

Пероксодисульфаты используются в качестве окислителей органических субстратов, инициаторов реакций полимеризации, в качестве отбеливающих агентов, а также применяются при производстве микроэлектроники.

Из неорганических пероксодисульфатов кристаллическая структура установлена только для пероксодисульфатов щелочных металлов и аммония. В то же время кристаллическая упаковка и нековалентные взаимодействия, несомненно, определяют стабильность неорганических пероксодисульфатов. Поэтому точная и полная характеристика их кристаллической структуры является важной задачей.

Нами получены и структурно охарактеризованы пероксодисульфат тетраамминцинка $[Zn(NH_3)_4]S_2O_8$ (**I**) и тетрагидрат пероксодисульфата бария $Ba_2S_2O_8 \cdot 4H_2O$ (**II**). Для синтеза **I** в качестве источника цинка был выбран пероксид цинка ZnO_2 [1]. Соединение **II**, в свою очередь, было получено с использованием в качестве исходного соединения гидроксида бария.

Кристаллическая упаковка **I** представлена водородно-связанными цепочками, состоящими из катионов и анионов, соединенных в трехмерную структуру за счет H-связей между соседними цепочками. Таким образом, водородные связи пероксодисульфат-анионов с амминными лигандами обеспечивают стабилизацию кристаллической структуры **I**. Соединение **II** представляет собой координационный полимер с координационным числом катиона бария, равным 9. Кристаллическая упаковка **II** включает каналы, в которых молекулы воды удерживаются за счет H-связей.

Исследована термическая стабильность соединений **I** и **II** методами ДТА и ТГА. Соединение **I** демонстрирует высокую термическую стабильность и начинает разлагаться с экзотермическим эффектом при 172 °C с пиком при 185 °C. Соединение **II** разлагается с выделением воды с эндотермическим эффектом с максимумом при 60 °C и последующим разложением персульфата с экзоэффектом с началом при 85 °C и максимумом при 95°C.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант РНФ №23-23-00596)*

[1] Medvedev A. G. Crystal structure of tetraammine zinc(II) peroxodisulfate and barium peroxodisulfate tetrahydrate / A. G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, E.A. Mel'nik, Egorov P.A., N.S. Mayorov, A.A. Mikhaylov, O. Lev, P.V. Prikhodchenko // Russ. J. Coord. Chem. 2024. accepted

1D координационный полимер Co^{II} с дианионами этилмалоновой кислоты и его Zn-разбавленные аналоги: синтез, структура, магнитные свойства и квантовохимические расчеты

Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Гоголева Н.В.¹, Блинов Д.О.¹, Ефимов Н.Н.², Короткова Н.А.³, Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

²Лаборатория магнитных материалов, ИОНХ РАН

³Лаборатория химического анализа, ИОНХ РАН

matiukhinaanya@gmail.com

Основной движущей силой развития области синтеза комплексов Co^{II} является их способность к проявлению медленной магнитной релаксации. Исследование природы возникновения сохранения намагниченности при помощи теоретических и экспериментальных методов на сегодняшний день крайне актуально, ввиду активного применения молекулярных магнетиков в спинtronике и в квантовой инженерии [1]. Одной из проблем, нарушающих способность комплексов проявлять свойства молекулярных магнитов, являются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами парамагнитных металлов. Они могут значительно уменьшать общую анизотропию комплекса и гасить медленную магнитную релаксацию [2]. Систематическое разбавление в диамагнитной матрице – один из способов подавления нежелательных обменных эффектов [3-4].

Был получен 1D-полимерный комплекс $[\text{Co}_2(\text{Etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (Etmal^{2-} = дианионы этилмалоновой кислоты). В структуре два неэквивалентных иона Co^{2+} находятся в различном координационном окружении; полигидроксид Co1 имеет геометрию тригональной бипирамиды, полигидроксид Co2 – искаженного октаэдра (рис. 1).

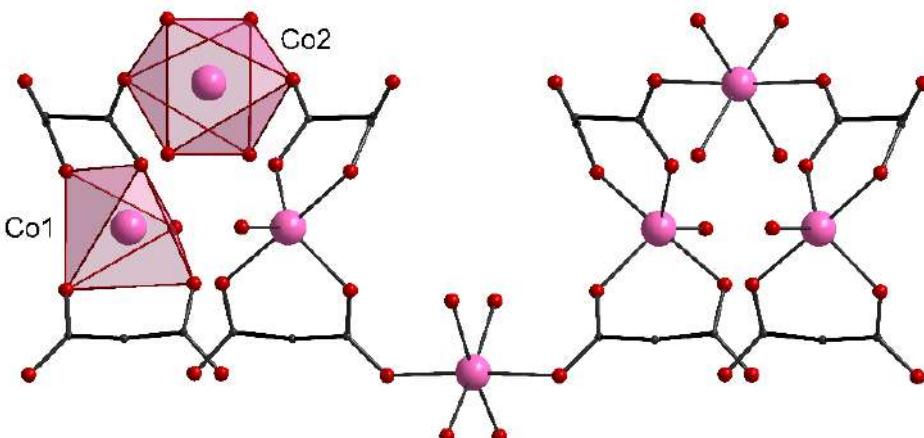


Рис. 1. Фрагмент цепи комплекса $[\text{Co}_2(\text{Etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$.
(Атомы водорода не показаны).

По данным квантовохимических *ab initio* расчетов, ионы Co1^{2+} обладают положительной аксиальной анизотропией с параметром расщепления в нулевом поле $D = 43.6 \text{ см}^{-1}$. Ионы Co2^{2+} проявляют сильную отрицательную аксиальную анизотропию ($\Delta_{\text{ах}} = -1877.4 \text{ см}^{-1}$). То есть, индивидуальные ионы Co^{2+} обладают большим потенциалом для реализации релаксации намагниченности в приложенном поле. Однако магнитные исследования в dc-режиме показали наличие сильного антиферромагнитного

обмена, из-за чего не наблюдалась динамическая магнитная восприимчивость. Проведение допирования комплекса диамагнитными ионами Zn^{2+} с соотношениями металлов $Zn:Co$ 1.14:0.86, 1.3:0.7, 1.56:0.44, позволило не только наблюдать медленную магнитную релаксацию, но и, в совокупности с теоретическими расчетами, локализовать и оценить магнитные свойства индивидуальных ионов Co^{2+} в комплексе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-73-10181-П).

- [1] Fataftah M.S., Coste S.C., Vlaisavljevich B., Zadrozny J.M., Freedman D.E. Transformation of the coordination complex $[Co(C_3S_5)_2]^{2-}$ from a molecular magnet to a potential qubit. — Chem. Sci., 2016, 7, 6160–6166.
- [2] Zhou Y., Li Y., Xi J., Qin Y., Cen P., Zhang Y.-Q., Guo Y., Ding Y., Liu X. Modulation of architectures and magnetic dynamics in pseudotetrahedral cobalt(II) complexes. — Dalton Trans., 2022, 51, 7673–7680.
- [3] Habib F., Korobkov I., Murugesu M. Exposing the intermolecular nature of the second relaxation pathway in a mononuclear cobalt(II) single-molecule magnet with positive anisotropy. — Dalton Trans., 2015, 44, 6368–6373.
- [3] Astaf'eva, T.V., Nikolaevskii, S.A., Egorov, E.N., Melnikov, S.N., Yambulatov, D.S., Matiukhina, A.K., Nikiforova, M.E., Shmelev, M.A., Kolchin, A.V., Efimov, N.N., et al. Cobalt(II) paddle-wheel complex with 3,5-di(*tert*-butyl)-4-hydroxybenzoate bridges: DFT and *ab initio* calculations, magnetic dilution, and magnetic properties. — Crystals 2024, 14, 76.

Теоретическое и экспериментальное исследование циклометаллированных комплексов иридия(III) и дибензофеназиновыми и бензимидазольными лигандами для разработки красных люминофоров

Мещерякова Е.А.^{1,2}, Татарин С.В.¹, Беззубов С.И.¹

¹ Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

² МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет

elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru

Циклометаллированные комплексы иридия (III), благодаря своим оптическим свойствам и широкому потенциалу их модификации, являются перспективными люминофорами. Одной из причин снижения квантового выхода их люминесценции является интенсивная безызлучательная внутримолекулярная колебательная релаксация. Для ее уменьшения предлагается использование дибензофеназинового каркаса в качестве жесткого полиароматического лигандного фрагмента.

В данной работе на базе незамещенного дибензофеназина синтезированы и структурно охарактеризованы *бис*-циклометаллированный хлоридный димер $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{Cl}]_2$ и соответствующий гетеролептический комплекс иридия(III) $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{acac}]$ с ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда. Показано, что димерный комплекс демонстрирует узкую (FWHM – 40 нм) и сравнительно интенсивную (квантовый выход в толуоле – 30%) фосфоресценцию при комнатной температуре, что нехарактерно для класса *бис*-циклометаллированных хлоридов. Для объяснения феномена были применены квантово-химические расчеты: методом DFT получены оценки энергии граничных орбиталей, рассчитано распределение спиновой плотности в T_1 состоянии. Разработана методология для быстрого предсказания положения максимума люминесценции ЦМК иридия(III) различной природы: нейтральных, катионных, а также комплексов с пространственно разделенным положительным и отрицательным зарядом (цвиттер-ионы), которую в дальнейшем удастся применять в работе с большим объемом данных, например, с привлечением методов машинного обучения.

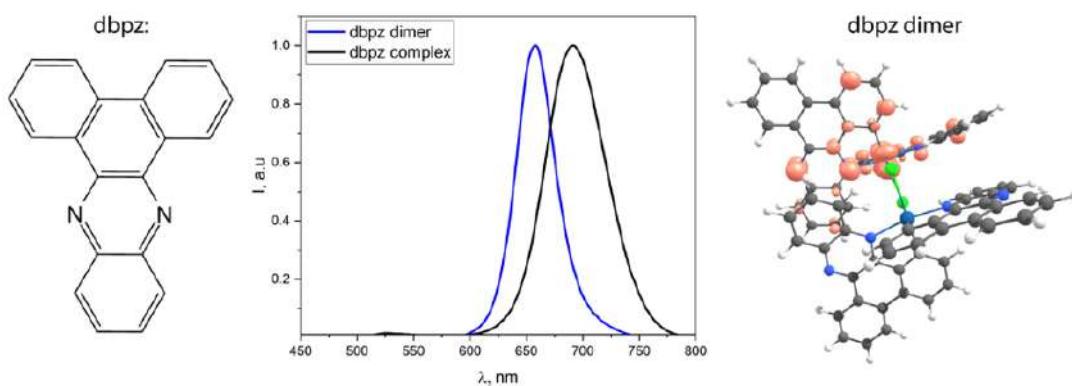


Рис. 1. Дибензофеназин, экспериментальные спектры люминесценции для хлоридного димера $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{Cl}]_2$ и гетеролептического комплекса $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{acac}]$, визуализация распределения спиновой плотности в T_1 состоянии для димера

Исследование магнитных свойств комплексов на основе производных гексаазатрифенилена с Mn(II), Fe(II) и Co(II) с различным зарядовым состоянием центрального лиганда и числом координированных атомов металла

**Михайленко М.В.¹, Иванов В.В.¹, Кузьмин А.В.², Хасанов С.С.²,
Бреславская Н.Н.³, Тимохина Е.Н.⁴, Конарев Д.В.¹**

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

¹ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

³ИОНХ РАН, Москва, Россия

⁴ИБХФ РАН, Москва, Россия

mikhailenko1@gmail.com, konarev3@yandex.ru

Получена серия координационных комплексов на основе производных гексаазатрифенилена (HAT) с Mn(II) [1], Fe(II) [2,3] и Co(II) [3]. Соединения содержат различное число координированных атомов металла, а центральный HAT-лиганд находится в разных степенях восстановления – от нейтрального до трианион-радикального (Рис. 1). Исследована кристаллическая структура и магнитные свойства полученных комплексов. Показано, что величины антиферромагнитного обмена (металл-лиганд и металл-металл) для комплексов с одинаковым числом металлов и зарядом лиганда последовательно возрастают в ряду Mn < Fe < Co, а длина связи M-N, наоборот, сокращается. В трехядерных комплексах с Fe(II) образуются высокоспиновые системы за счет сильного обмена Fe-HAT и слабого обмена Fe-Fe, что ведет к параллельной ориентации спинов металла, тогда как с кобальтом наблюдается подавление магнитного момента. Также обнаружено, что оба обменных взаимодействия для биядерных комплексов намного слабее, чем для трехядерных.

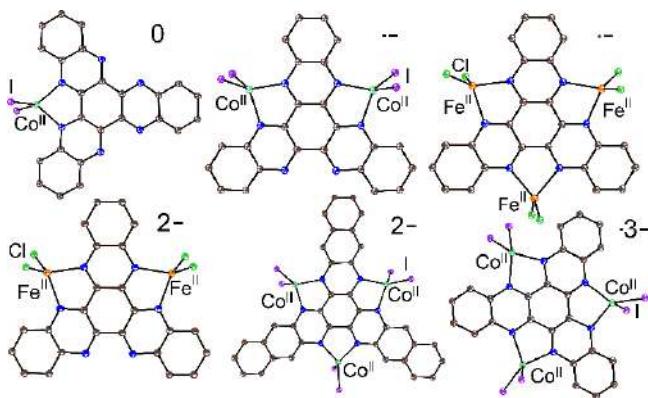


Рис. 1. Моноядерный, биядерные и триядерные комплексы на основе гексаазатринафтилена (HATNA) и гексаазатриантрацена (HATA) с Fe(II) и Co(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ №24-13-00060.

[1] M.V. Mikhailenko, V.V. Ivanov, M.A. Faraonov, A.V. Kuzmin, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D.V. Konarev, New J. Chem., 2023, 47, 22339–22349.

[2] M. V. Mikhailenko, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, A. V. Kuzmin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, Chem. – Eur. J., 2022, 28, e202104165.

[3] M. V. Mikhailenko, V. V. Ivanov, A. F. Shestakov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, Dalton Trans., 2023, 52, 11222–11233.

Влияние структуры антенного лиганда на оптические свойства и электронное строение красителей на основе циклометаллированных комплексов Ru (II) с сопряженными 2-арилимидазолами

Мишуринский С.А.¹, Верзун С.А.¹, Феоктистова А.В.¹, Елин А.Д.¹,
Сиротин М.А.^{1,2}, Лаврова М.А.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия
sergei.mishurinskii@chemistry.msu.ru*

Комплексы рутения (II) используются в качестве сенсибилизаторов в солнечной ячейке Гретцеля и на данный момент демонстрируют рекордные значения эффективности работы ячейки. В красителях «чемпионах» в качестве якорных лигандов используется 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, а в качестве донорных - монодентатные -NCS группы, комплексы с которыми лабильны, что приводит к быстрому падению эффективности ячейки. Замена изотиоцианата на бидентатный циклометаллированный лиганд позволяет повысить инертность комплексов, но в то же время приводит к ухудшению оптических и электрохимических свойств красителя, поэтому дизайн лигандов остается актуальной задачей. В качестве донорных лигандов в данной работе выбраны 2-арилимидазолы. Целью работы является синтез и исследование новых циклометаллированных комплексов рутения (II) с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином и различными сопряжёнными 2-арилимидазолами.

Исследована серия комплексов состава $\text{Ru}(\text{dmdcbp})_2(\text{L-X})\text{PF}_6$, где X - различные заместители в арильном фрагменте 1-фенил-2-арилбензимидазола (-H, -CH₃, -CF₃, -F, -Cl, -NMe₂, -CN, -NO₂, -OMe). Строение и состав полученных комплексов установлены методами ЯМР, MALDI, PCA, а оптические и электрохимические свойства изучены с помощью ЦВА, ЭСП и люминесцентной спектроскопии. При увеличении донорности заместителя происходит батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания и уменьшение окислительно-восстановительного потенциала, причем σ-донорный заместитель - CH₃ оказывает больший эффект, нежели π-донорный -OMe. Комpleксы обладают фосфоресценцией в ближней ИК-области, а время жизни возбуждённого состояния уменьшается при увеличении донорности заместителя. Фотоаноды, сенсибилизированные некоторыми соединениями, протестиированы в ячейке Гретцеля. Наибольшую эффективность продемонстрировал комплекс с двумя метокси-группами. Результаты исследований опубликованы [1].

Одним из подходов к улучшению светопоглощающих характеристик является увеличение сопряженной системы донорного лиганда. Для изучения влияния сопряженной системы лиганда на свойства комплексов синтезированы и исследованы комплексы с различными 1-фенил-2-арилфенантроидазолами в качестве донорных лигандов.

[1] Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 46. – С. 16935-16945.

Реакции координации фуллеро[60]пирролидинов мезо-тетра(1-нафтил)порфинато)кобальтом(II)

Мозгова В.А., Бичан Н.Г.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, РФ
mozgova.varvara@mail.ru

Тетрапиррольные макроциклические комплексы кобальта имеют высокий потенциал практического применения в области получения катализаторов и фотокатализаторов [1]. Ещё перспективной областью их применения является получение фотоактивных систем, способных к различным фотоиндуцированным процессам, что представляет интерес для создания электрохимических ячеек, в том числе для конверсии энергии света. В докладе будут представлены данные по изучению реакций координации фуллеро[60]пирролидинов мезо-тетра(1-нафтил)порфинато)кобальтом(II) (CoNaphP). Методами химической термодинамики и кинетики выявлен стехиометрический механизм их образования в толуоле. Полученные триады охарактеризованы методами УФ-видимой, ИК, ^1H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Для возможности обеспечения химической модификации титанового электрода, наряду с замещенным фуллереном, содержащим одну пиридильную группу PyC_{60} (1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин), был использован фуллерен с двумя пиридильными группами Py_2C_{60} (2,5-ди(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин), что позволяет не только обеспечить образование донорно-акцепторной пары, но выполнить функцию якорного лиганда для образования связи с поверхностью. Иммобилизацию Py_2C_{60} и молекулярной системы Py_2C_{60} - CoNaphP на FTO/TiO₂ проводили в толуоле. Для модифицированных синтезированными веществами электродов были получены спектральные характеристики, а именно ЭСП и спектры флуоресценции и комбинационного рассеяния (Рис. 1). Полученные данные подтверждают иммобилизацию Py_2C_{60} и Py_2C_{60} - CoNaphP на поверхность FTO/TiO₂ электродов.

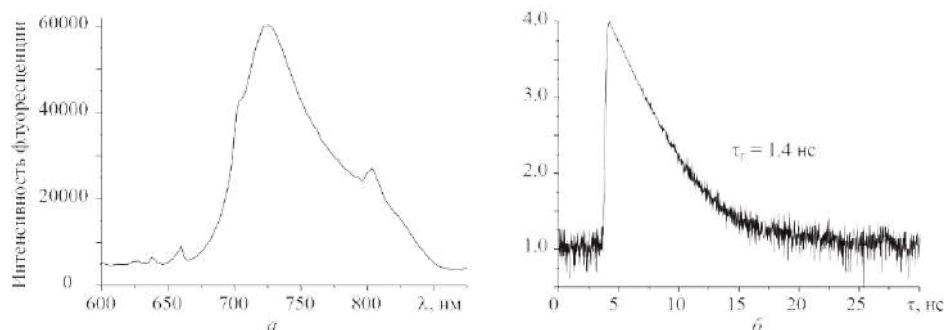


Рис.1. Спектр флуоресценции (а) и время жизни (б) Py_2C_{60} , иммобилизированного на TiO₂/FTO (длина волны возбуждения 450 нм)

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090), на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

[1] B.B. Beyene, C.-H. Hung, Photocatalytic hydrogen evolution from neutral aqueous solution by a water-soluble cobalt(II) porphyrin - Sustainable Energy & Fuels, 2018.

Изучение связывания цимантренилметилтриазола с БСА под действием внешних факторов

Москалев К.Д.^{1,2}, Келбышева Е.С.², Телегина Л.Н.²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

²Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмиянова РАН, Москва, Россия
wonick@yandex.ru

Известно, что триазолы обладают широкой биологической активностью, в том числе противогрибковой и антималярийной [1]. Введение цимантренильной группы, обладающей уникальными свойствами, к триазольному фрагменту, открывает путь к изменению фармакологического профиля известных соединений. Решающее значение для расшифровки фармакокинетического и фармакодинамического поведения биологически активных веществ *in vivo* имеет связывание лигандов с альбумином.

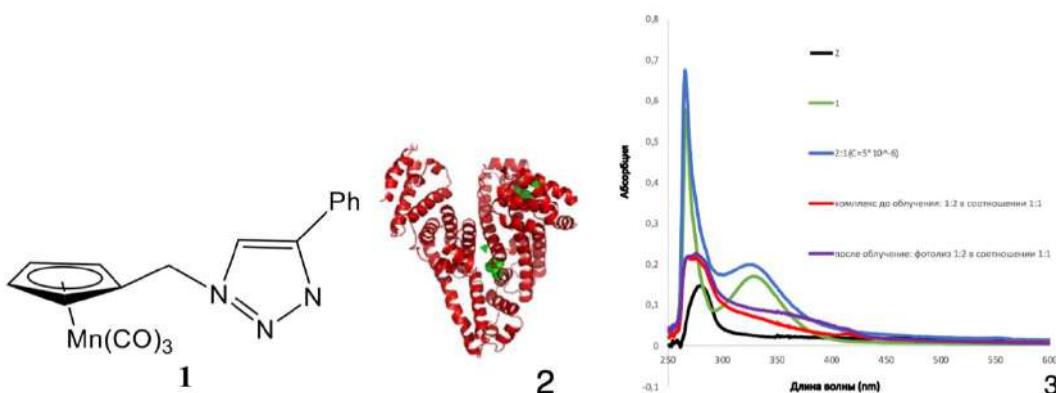


Рис 1. Структура 1-цимантренилметил-4-фенил 1,2,3-триазола(1), структура БСА(2), ЭСП спектр(3).

С целью изучения биологической роли цимантренилалкил-1,2,3-триазолов исследовано межмолекулярное взаимодействие БСА и цимантренилалкилтриазола при pH 7 как под действием монохроматического УФ света, так и в отсутствии облучения методами оптической спектроскопии. Было показано, что триазол 1 с БСА в темновых условиях образует стабильные комплексы, для которых были определены константы связывания методом флуоресценции. При фотолизе полученных комплексов цимантренильный фрагмент, как и ожидалось, теряет один CO-лиганд, и наблюдается образование новых термодинамически стабильных межмолекулярных комплексов, где атом Mn связан с одним из атомов N в молекуле БСА. Таким образом, при облучении наблюдается изменение межмолекулярных взаимодействий между БСА и цимантренилметил-1,2,3-триазолом с элиминированием одной молекулы CO.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

[1] Biot, C.; Taramelli, D.; Forfar-Bares, I.; Maciejewski, L. A.; Boyce, M.; Nowogrocki, G.; Brocard, J. S.; Basilico, N.; Olliari, P.; Egan, T. J. Mol. Pharmaceutics 2005, 2, 185–193

Методы получения фтор-содержащих производных клозо-декаборатного аниона

Неумолотов Н.К., Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

ИОНХ РАН им. Курнакова, Москва, РФ.

neumolotovn@gmail.com

Внедрение атома фтора в каркас кластерных анионов бора – комплексная задача. Во-первых, фтор-производные являются наименее изученным классом галогенсодержащих производных высших полиэдрических анионов бора. Во-вторых, разработка методик фторирования клозо-дека и -додекаборатного анионов позволит разработать терапевтические препараты для применения в ^{10}B -НЗТ [1].

До недавнего времени, единственным методом получения фтор-производных аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ являлась реакция солей клозо-декаборатного аниона с F-TEDA (Selectfluor) с образованием трудноразделимой смеси изомеров [2]. Долгое время считалось, что при воздействии газообразного фтора на раствор клозо-декаборатного аниона происходит деструкция кластера с образованием низших боратов и аниона BF_4^- .

Целью настоящей работы было изучение процессов фторирования производных клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{R}_n]^x$ ($n = 1, 2$; $x = 0, -1, -2$) с использованием различных источников фтора и установление зависимости между условиями реакции и составом реакционной смеси (Рис. 1).

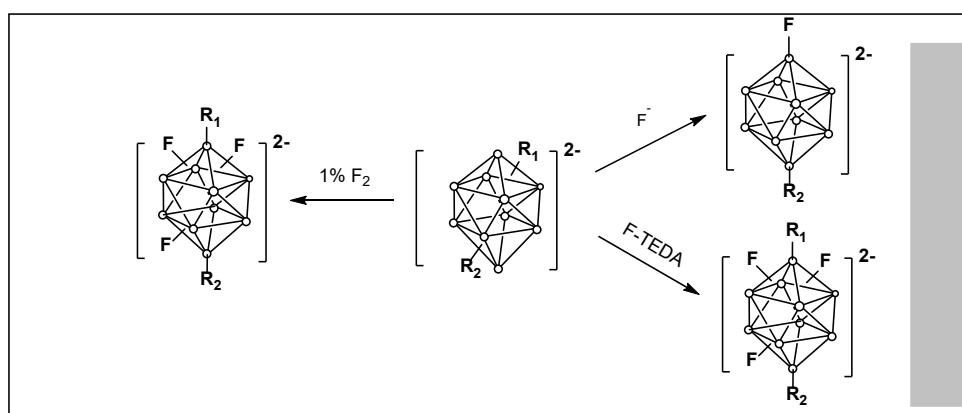


Рис. 1. Условия реакций фторирования аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.

Продукты были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН*

[1] Moss, R. L. Critical review, with an optimistic outlook, on Boron Neutron Capture Therapy (BNCT), Applied Radiation and Isotopes, vol. 88, 2–11, 2014.

[2] S.Ivanov, S. Miller and S. Strauss, Inorg. Chem, 1996, 35, 6914-6915

Диффузия Li в CdTe легированным Cl

Нечушкин Ю.Б.¹, Павлюк М.Д.², Туренко Б.А., Маренкин С.Ф.³

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

² Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
i.nechushkin@mail.ru

Интерес к высокоомному CdTe вызван потребностями целого ряда отраслей науки и техники в высокоэффективных детекторах ионизирующего излучения и перспективой создания новых типов приборов и устройств на их основе.

В этой связи возникает задача совершенствования как свойств самих кристаллов теллурида кадмия, так и параметров. В первую очередь это относится к улучшению свойств контактов к детекторным структурам (создание неинжектирующих, омических контактов), увеличению чувствительной области детекторов, снижению токовых шумов. В перспективе представляет интерес создание дрейфовых детекторов на основе CdTe.

Управлять процессом создания активных и пассивных структур на основе кристаллов CdTe [1-5] представляется возможным, широко используя в технологии диффузационные методы.

Изучено поведение Li при диффузии из паровой фазы и из ограниченного источника – тонкого слоя диффузанта в высокоомные полуизолирующие кристаллы дырочного теллурида кадмия в интервале температур 570-700 К.

В результате впервые получены экспериментальные данные по диффузии лития в дырочном теллуриде кадмия. Обнаружено существование двух компонентов диффузии Li в полуизолирующий CdTe(Cl), медленной вблизи поверхности кристалла и быстрой в его объеме.

При диффузии Li из паровой фазы имеет место зависимость $D = 1,6 \cdot 10^6 \cdot \exp(-1,98/kT)$, причем доминирует электронная компонента Li.

Для диффузии из тонкого слоя обнаружено наличие медленной компоненты диффузии вблизи поверхности и после инверсии – электронной быстрой компоненты, для которой получена зависимость: $D = 6,0 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-0,33/kT)$. Предложена модель концентрационного распределения Li в теллуриде кадмия после диффузии с учетом диссоциативного механизма.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания ИОНХ РАН.

- [1] Добровинская Е. Р. и др. О диффузии Li в монокристаллах CdS //Украинский физический журнал. – 1968. – Т. 13. – №. 5. – С. 861.
- [2] Svob L., Marfaing Y. Internal electric field effects in the dissociative mechanism of Li diffusion in CdTe //Journal of Crystal Growth. – 1982. – Т. 59. – №. 1-2. – С. 276-280.
- [3] Lee C., Bube R. H. Low-resistance contacts to p-type Li-diffused CdTe //Journal of applied physics. – 1983. – Т. 54. – №. 12. – С. 7041-7046.
- [4] Lee C., Bube R. H. Current transport and structural model for Li-diffused CdTe low-resistance contacts //Journal of applied physics. – 1985. – Т. 58. – №. 2. – С. 880-889.
- [5] Zielińska-Purgał R., Piwowarczyk J., Nazarewicz W. Point defects in CdTe containing simultaneously lithium and a group IV impurity //physica status solidi (b). – 1994. – Т. 186. – №. 2. – С. 355-365.

Комплексы меди(II) как прекурсоры эффективных катализаторов гидрирования

Новиков Д.В.^{1,2} Кошенкова К.А.² Еременко И.Л.² Луценко И.А.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

dima.novikov.2004@mail.ru

В химической промышленности для процессов гидрирования используют в основном катализаторы на основе металлов платиновой группы, обладающие высокой активностью, но и в то же время высокой стоимостью, поэтому поиск более доступных аналогов, например, на основе d-металлов, таких как Zn, Co, Cu, Fe [1,2], является актуальной задачей.

Цель данного исследования заключалась в разработке подходов синтеза координационных соединений меди(II) с анионами фуран (Hfur)- и тиофен (Htio)- карбоновых кислот в сочетании с N-донорными лигандами (4-фенилпиридин (phpy), имидазол (Im)), определении их структуры и изучении катализитической активности в процессах гидрирования связи $-C=C-$ на примере дициклопентадиена (DCPD).

В случае использования имидазола в качестве N-донорного лиганда были получены моноядерные комплексы состава $[Cu(fur)_2(Im)_2(H_2O)] \cdot solv$ ($fur^- = 2fur^-$ (1, 2), $3fur^-$ (3); $solv = MeCN$ (1)). При использовании 4-фенилпирина в различных синтетических вариациях возможно образование как моноядерного $[Cu(L)_2(phpy)_2H_2O]$ solv ($L = 2fur^-$ (4), $3fur^-$ (5), tio^- (6); $solv = phpy$ (4, 5)), биядерного $[Cu_2(L)_4(phpy)_2]$ ($L = 2fur^-$ (7), $3fur^-$ (8), tio^- (9)), так и смеси обоих продуктов реакции (рис. 1). Все соединения выделены в виде монокристаллов, их структура определена методом РСА, чистота подтверждена методами элементного анализа и РФА. Катализическая активность 1–3, 5 была исследована при восстановлении двойной связи DCPD.

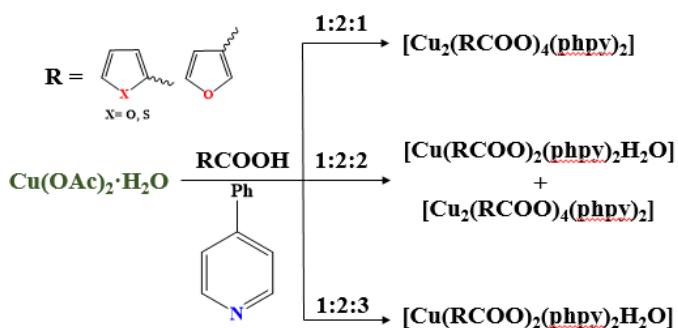


Рис. 1. Схема синтеза комплексов 4-9.

По результатам проведенных экспериментов установлено, что все исследованные катализаторы на основе полученных комплексов проявляют высокую селективность (до 100%) в условиях непрерывного проведения гидрирования даже при высоких значениях конверсии (до 96%) и избытке водорода. Следует отметить, что для образца сравнения $CuCl_2$ конверсия DCPD не превышала 7%.

Благодарность за исследование катализитической активности доц., к.х.н. Небыкову Д.Н.
(Волгоградский государственный технический университет).

Координационные полимеры Co^{II} и Mn^{II} с анионами циннамилиденмалоновой и аллилмалоновой кислот и N-донорными лигандами: синтез, строение и магнитные свойства

Новикова В.А.^{1,2}, Зорина-Тихонова Е.Н.², Ефимов Н.Н.²,
Вологжсанина А.В.³, Ерёменко И.Л.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений,
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

³Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
E-mail: veronikanovikova02@mail.ru

Структурное разнообразие координационных соединений 3d-металлов достигается за счет варьирования лигандов с разными координационными возможностями, а способность к проявлению медленной магнитной релаксации комплексов, содержащих ионы Co^{II} и Mn^{II} , делает их привлекательными объектами с точки зрения изучения магнитных свойств. Особый интерес представляют переключаемые магнитные свойства, когда при внешнем воздействии на соединение меняется его структура и, как следствие, свойства. Одним из таких воздействий является реакция [2+2]-фотоциклического соединения между двойными связями лигандов.

В нашей работе была получена серия координационных полимеров с анионами циннамилиденмалоновой кислоты (Cinam^{2-}) и мостиковыми N-донорными лигандами 4,4'-бипиридилом (bpy), 1,2-бис(4-пиридинил)этаном (bpa), bpe-1,2-бис(4-пиридинил)этиленом для

Co^{II} $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{Cinam})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}\cdot\text{MeCN}\}_n$ (1), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpa})(\text{Cinam})]_n$ (2),
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpe})(\text{Cinam})]_n$ (3), $\{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})(\text{Cinam})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) и Mn^{II}
 $\{[\text{Mn}(\text{CinAm})(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) и $\{[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})(\text{Cinam})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6).

А также серия полимеров с анионами аллилмалоновой кислоты (Amal^{2-})
 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_2(\text{bpy})]_n$ (7) и Mn^{II} $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_2(\text{bpe})]_n$ (8).

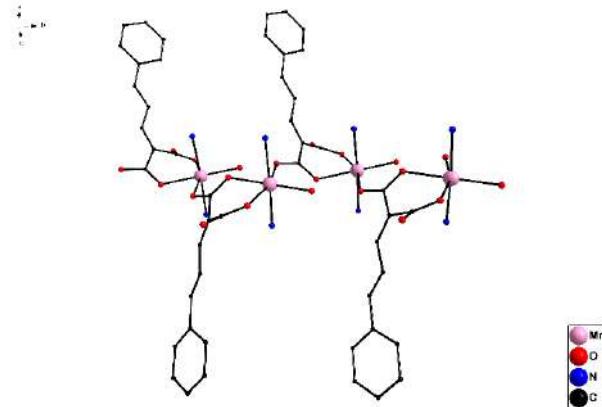


Рис. 2. Фрагмент соединения (5)

Для всех полученных соединений были проведены исследования с целью установить возможность протекания реакции [2+2]-фотоциклического соединения. Для соединений (1) и (8) были исследованы магнитные свойства.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (19-73-10181-П).

Биядерный координационный комплекс фотохромного спиропирана с $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$ с ферромагнитным взаимодействием

Осипов Н.Г., Фараонов М.А., Михайленко М.В., Конарев Д.В.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г.
Черноголовка, Россия
nikita.mr.osipov@mail.ru

Фотохромные молекулы спиропиранового типа представляют собой большой класс соединений, которые могут претерпевать превращения между формами мероцианина с замкнутым кольцом (SP) и открытым кольцом (MC) под действием различных внешних раздражителей [1]. Изомер SP почти прозрачен в видимом свете, тогда как изомер MC имеет широкую полосу поглощения из-за сильного π -сопряжения в этой форме при почти плоской форме молекулы. Это обеспечивает не только обратимое изменение цвета при переходе, но и влияет на физические и химические свойства этих соединений [1].

В данной работе мы исследуем взаимодействие фотохромного 1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолина] (TMS-BPI) с гексафторацетилацетонатом марганца(II) $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2\}$, содержащий высокоспиновый Mn^{II} ($S = 5/2$). По результатам работы получены кристаллы, установлена кристаллическая структура этого комплекса (рис. 1), исследованы оптические и магнитные свойства. В соединении наблюдается ферромагнитное взаимодействие между двумя марганцами, в результате чего комплекс переходит в высокоспиновое состояние ($S = 5$) при 2К.

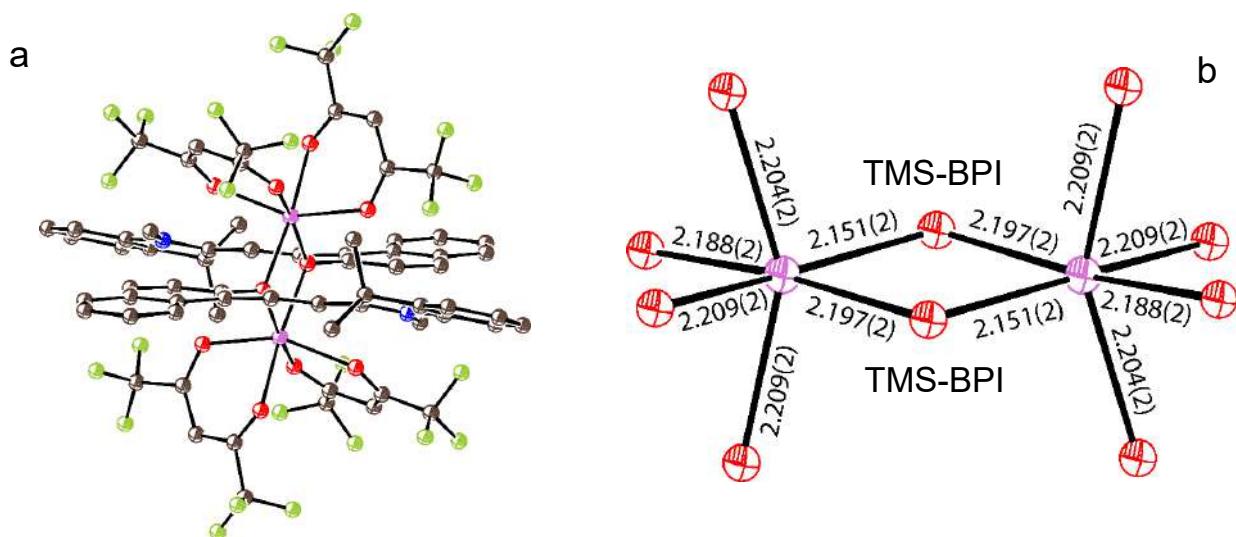


Рис. 1. (а) Кристаллическая структура комплекса $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2 \cdot (\mu_2\text{-TMS-BPI})\}_2$; (б) Искаженное октаэдрическое окружение атомов марганца (II) (розовый цвет).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3)

[1] Fisher E., Hirschberg Y. Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiropyrans at low temperatures. Part I – J. Chem. Soc., 1952.

Молекулярныеmono- и гетерометаллические карбоксилатные комплексы Pt(II): способы получения и кристаллическая структура

Панина М.В.^{1,2}, Сулимова О.В^{1,2}, Сосунов Е.А.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

maaria381@gmail.com

Одной из важнейших задач современной химии является поиск высокоэффективных катализаторов, которые могут активно применяться в тонком органическом синтезе [1], либо же в промышленности. Так в катализе могут использоваться как гомометаллические, так и гетерометаллические [2] соединения.

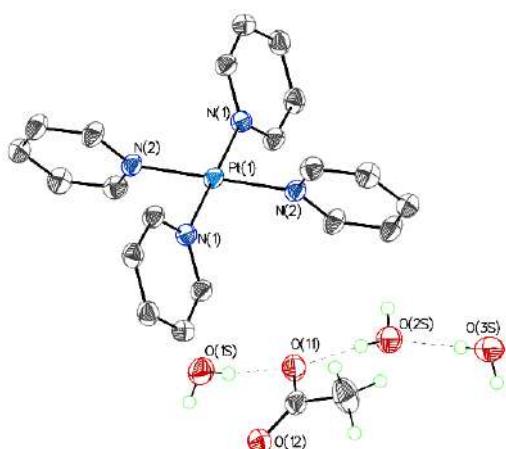


Рис. 1. Кристаллическая структура катионно-анионного комплекса платины $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

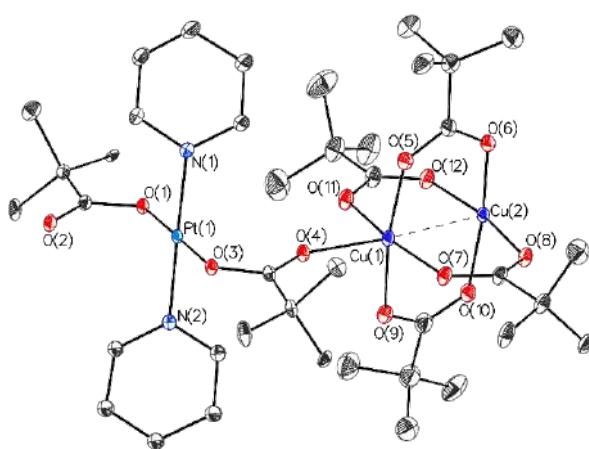


Рис. 2. Кристаллическая структура гетерометаллического комплекса платины $\{\text{Py}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_4\}_n$

В данной работе рассматриваются различные синтетические подходы к получению молекулярных карбоксилатных комплексов платины(II), а также исследуется возможность использования данных соединений для введения их в реакции с карбоксилатами других металлов с образованием гетерометаллических карбоксилатно-мостиковых систем.

Установлено, что катионно-анионный комплекс $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) образует молекулярные карбоксилаты платины(II) $[\text{Py}_2\text{Pt}(\text{OOCR})_2]$ при термическом распаде ($\text{R} = \text{Me}$), и в реакции обмена карбоксилат-аниона с последующим термолизом, а также при кипячении комплекса в расплаве кислоты ($\text{R} = \text{Bu, Ph}$). Полученный $[\text{Py}_2\text{Pt}(\text{OOC}'\text{Bu})_2]$ был введен в реакцию с пивалатом меди, в результате чего образовался полиядерный комплекс $\{\text{Py}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_4\}_n$ (рис. 2), аналогичный по структуре комплексу палладия [3].

- [1] Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. No. 1. P. 28-126.
- [2] Stolarov I.P. et. al. // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. No. 18. P. 11482-11491.
- [3] Pasynskii A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. Vol. 42. No. 9. P. 608.

Наноразмерный пористый супрамолекулярный комплекс свинца(II) с тридентатным производным тиосемикарбазона, полученный в электрохимических условиях

Панова Е.В., Сафин Д.А.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
elizaveta.v.panova99@gmail.com

Нековалентные взаимодействия представляют собой силы, которые действуют между молекулами или ионами без обмена электронами и являются эффективным инструментом управления кристаллической упаковкой для дизайна и синтеза новых материалов с желаемыми свойствами.

Электрохимическое окисление свинцового анода при стандартных условиях в растворе *N'*-фенил(пиридин-2-ил)метилен-*N*-фенилтиосемикарбазида (H_2L) в смеси CH_3CN и MeOH , содержащем $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{ClO}_4$, приводит к образованию наноразмерного пористого супрамолекулярного нонаядерного комплекса свинца(II) $[\text{Pb}_9(\text{HL})_{12}\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot a$ (растворитель) ($1 \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot a$ (растворитель)). Комплекс кристаллизовался в кубической пространственной группе $P-43n$. Полученное соединение представляет собой супрамолекулярный катионный кластер 1^{3+} , который построен из трех различных частиц: трехядерного катиона треугольной формы $[\text{Pb}_3(\text{HL})_3\text{Cl}]^{2+}$, трех моноядерных нейтральных фрагментов $[\text{Pb}(\text{HL})_2]$ и трех моноядерных катионов $[\text{Pb}(\text{HL})]^+$ (рис. 1).

Следует отметить, что молекулярная структура $1 \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot a$ (растворитель) значительно отличается от ранее описанного нами комплекса $[\text{Pb}_2(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который был получен взаимодействием $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ с H_2L в среде $\text{CH}_3\text{CN}:\text{MeOH}$ [1], что указывает на решающую роль электрохимических условий проведения синтеза.

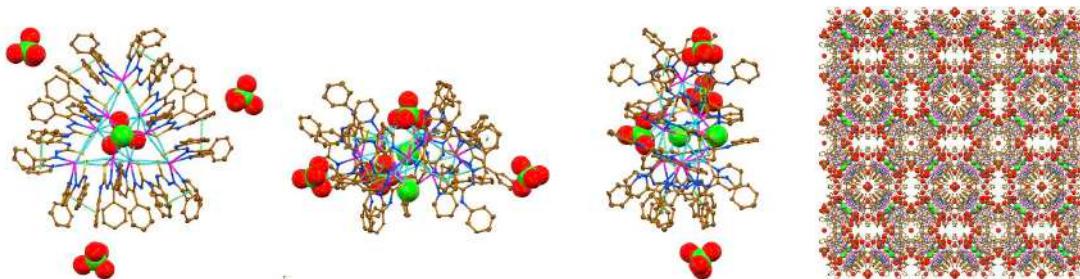


Рис. 1. Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения 1.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00118

[1] I. Garcia-Santos, A. Castiñeiras, G. Mahmoudi, M. G. Babashkina, E. Zangrando, R. M. Gomila, A. Frontera and D. A. Safin. Supramolecular aggregation of lead(II) perchlorate and a thiosemicarbazide derivative linked by a myriad of non-covalent interactions, *Inorg. Chim. Acta*, 2022, **538**, 120974

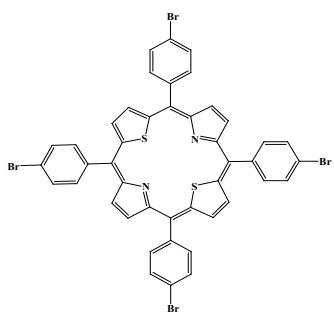
РН-зависимый рецептор на основе дитиапорфиринов для селективного связывания перхлорат-ионов

Плотникова А.О.¹, Пуховская С.Г¹, Иванова Ю.Б.²

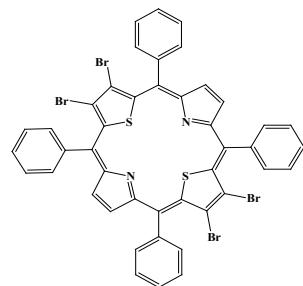
¹ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии, Иваново, Россия
forwime19@gmail.com

Растворы порфиринов и их структурных аналогов в органических растворителях способны изменять свои электронооптические свойства при взаимодействии, как с органическими, так и с неорганическими основаниями и кислотами в широком диапазоне рН. Процессы образования молекулярных комплексов и ассоциатов с участием порфиринов и их аналогов сопровождаются легко идентифицируемыми откликами, а именно, смещением и/или изменением интенсивности полос в электронных спектрах поглощения, изменением окраски раствора и другими явлениями, величина и интенсивность, которых зависит от природы лигандов, вступающих во взаимодействие, а также от кислотно-основных свойств среды. Это даёт возможность использования изменений оптических свойств порфиринов для создания рецепторов на ионы различной природы. Однако, эти факторы требуют более подробного изучения кислотно-основных и комплексообразующих свойств порфириновых молекул и их аналогов.



5,10,15,20-тетракис[4'-бромфенил]-21,23-дитиапорфирин, $(p\text{-Br})_4 \text{PS}_2$ (I)



2,3,12,13--тетрабром-5,10,15,20-тетрафенил-21,23-дитиапорфирин,
 $(\beta\text{-Br})_4 \text{PS}_2$ (II)

Рис. 1. Структуры исследуемых соединений

В настоящей работе представлены результаты исследования взаимосвязи геометрического строения дитиазамещённых аналогов тетрафенилпорфиринов с кислотно - основными и спектральными свойствами. Обнаружена способность дважды протонированных форм бром-замещённых дитиапорфиринов координировать перхлорат – ионы в растворителе нейтральной природы, что может быть использовано для создания рецепторной платформы жидкофазных сенсорных материалов.

[1] R. Paolesse, L. Lvova, S. Nardis, C. Di Natale, A. D'Amico, Chemical Images by Porphyrin arrays of sensors//Microchim. Acta. 2008. V.163. P.103–112

Структурные особенности магний - содержащих твердых растворов на основе Y_2FeTaO_7

Попова Е.Ф., Эллерт О.Г., Кирдянкин Д.И., Егорышева А.В.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
lenapopova1a@yandex.ru

Твердые растворы на основе пирохлороподобного соединения Y_2FeTaO_7 вызывают интерес исследователей, благодаря необычным магнитным свойствам. $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ проявляют свойства склоненного антиферромагнетизма выше комнатной температуры [1], причину чего следует искать в особенностях строения кристаллической решетки. Данная работа посвящена исследованию структурных искажений, вызванных замещением магнием решетки Y_2FeTaO_7 , и структурно-зависимых свойств полученных твердых растворов.

Золь гель методом синтеза были получены Mg-содержащие твердые растворы на основе Y_2FeTaO_7 . Было установлено, что они существуют в широких областях составов вдоль сечений: $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{FeTaO}_{7-\delta}$ ($x=0-0.15$), $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Ta}_{1+x/2}\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0-0.15$), $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{TaO}_{7-\delta}$ ($x=0-0.3$) и $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Fe}_{1-x/2}\text{Ta}_{1+x/2}\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0-0.3$). Профильный анализ структуры методом Ле Беля показал, что все синтезированные твердые растворы обладают пирохлороподобной слоистой структурой (пр. гр. P3₁21), являющейся следствием ромбоэдрического искажения структуры Y_2FeTaO_7 (пр. гр. R-3). Основным отличием структур является тот факт, что в решетке Y_2FeTaO_7 ионы железа и тантала распределены по 2 неэквивалентным позициям в центрах $(\text{Fe}/\text{Ta})\text{O}_8$ и $(\text{Fe}/\text{Ta})\text{O}_6$ полигидров, а в $\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ по 3 позициям – в восьми- и 2 различных шестикоординированных (рис. 1). Данный результат был подтвержден Мессбауровской спектроскопией. Анализ КР спектров подтвердил близость структур синтезированных Mg-содержащих твердых растворов (пр. гр. P3₁21), ранее полученных обогащенных железом твердых растворов $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ (пр. гр. P3₁21) [1] и Y_2FeTaO_7 (пр. гр. R-3). Присутствие Fe^{4+} в твердых растворах $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{TaO}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ подтверждено нами методом XANES. Было установлено, что в $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ содержание Fe^{4+} практически не зависит от степени замещения x , когда как для $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{TaO}_{7-\delta}$ наблюдается снижение доли Fe^{4+} с ростом x . Исследование XANES-спектров на L_{III}-крае Та показало наличие некоторой доли Ta^{4+} наряду с Ta^{5+} , за счет чего может обеспечиваться электронейтральность кристаллической решетки Y_2FeTaO_7 и твердых растворов на его основе. В Mg - содержащих твердых растворах установлено существование феримагнитного перехода выше комнатной температуры.

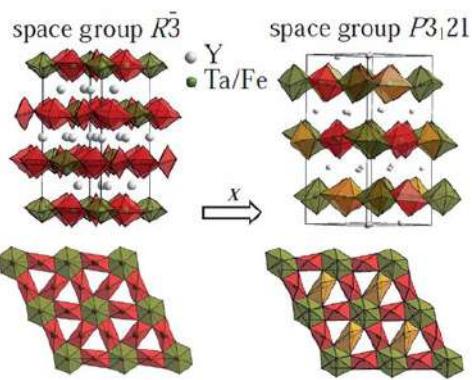


Рис. 1. Отличие структур пр. гр. P3₁21 и пр. гр. R-3

[1] Egorysheva A.V., et al. Weak ferromagnetism in a diamagnetically diluted sublattice of Fe^{3+} ions in solid solutions $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ ($x = 0 - 0.2$) with pyrochlore-like structure// Mendeleev Communications// 2023, V. 33, p. 519-522, DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.025

Координационные соединения меди(II) с амидоксимами: синтетические подходы, структурные вариации, биологическая активность

Потылицына С.М.^{1,2}, Кошенкова К.А.², Еременко И.Л.², Луценко И.А.²

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
sofiapotylitsina@gmail.com

В современной медицине одной из важнейших задач является разработка методов терапии заболеваний, вызванных лекарственно-устойчивыми микроорганизмами. К таким заболеваниям относится туберкулез, потенциальное лечение которого может быть затруднено быстрой выработкой микобактериями различных видов резистентности. И одно из направлений противотуберкулезных исследований связано с поиском биологически активных соединений с новым механизмом действия. Возможно, такими молекулами могут стать координационные соединения на основе биогенных металлов, таких как Cu, Zn, Co, Fe и др.

В качестве комплексообразователя была выбрана медь, участвующая в различных аспектах метаболизма и антиоксидантной защите организма. Лигандами выступили производные β -аминопропиоамидоксимов, которые проявляют противотуберкулезную активность, а также 1,10-фенантролин как N-донорный лиганд. Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения координационных соединений меди(II) с β -аминопропиоамидоксимами и 1,10-фенантролином, определение структуры, физико-химических свойств и антимикробиальной активности.

Смешанно-лигандный $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\text{benz}\} \{\text{Cu}(\text{phen})_2\}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot \text{benz}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (рис. 1a) и полимерный $[\text{Cu}_3(\text{CN})_3\text{phen}_3]_n$ (**2**) (рис. 1b) комплексы были получены и охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов, строение расшифровано с помощью рентгеноструктурного анализа.

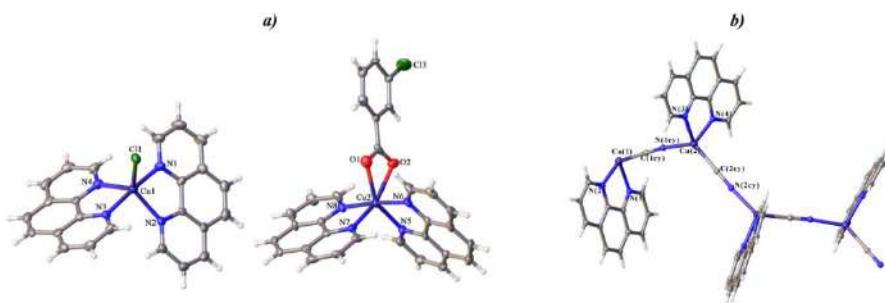


Рис. 1. Общий вид комплексов **1** (а) и **2** (б).

Антибактериальная активность **1**, **2** была определена в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*, полученные данные показали усиление эффективности комплексов в сравнении с исходными лигандами.

Исследование взаимодействия 1,4-диоксанового производного клозо-декаборатного аниона с амбифункциональными нуклеофилами

Рассказова Е.Е.¹, Матвеев Е.Ю.^{1,2}, Жижин К.Ю.^{1,2}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
l.e.rasskazova@mail.ru

Производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) с биологически активными группами представляют большой интерес как перспективные соединения для ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей. Одним из наиболее удобных методов функционализации аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ является раскрытие циклических заместителей оксониевого типа в соответствующих производных при взаимодействии с нуклеофильными реагентами. Однако в настоящее время существует довольно мало работ, связанных с применением N,O-амбифункциональных нуклеофилов в этих процессах, хотя такой подход позволил бы значительно расширить круг борсодержащих производных с пendantными функциональными группами.

В настоящей работе было показано, что при взаимодействии 1,4-диоксанового производного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с 2-метиламиноэтанолом происходит раскрытие циклического заместителя с образованием клозо-декаборатов с пendantной функциональной группой:

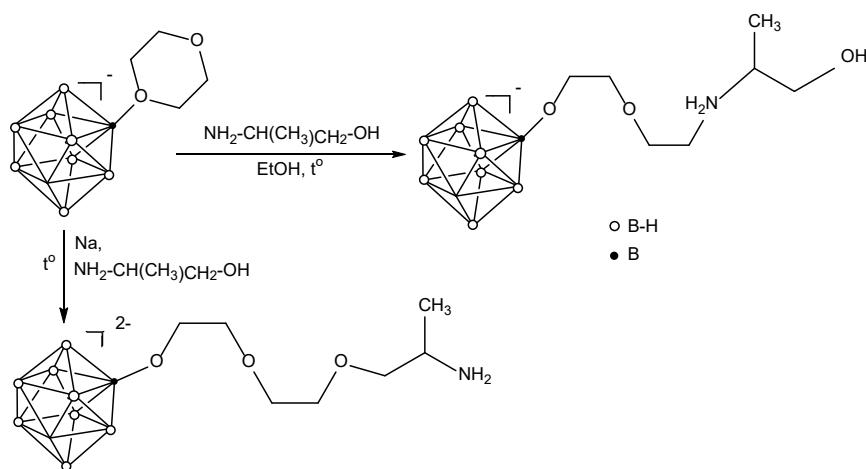


Рис. 1. Схема взаимодействия $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^{2-}$ с 2-метиламиноэтанолом

Варьирование условий проведения реакции позволяет регулировать тип присоединенной группы. В частности, протекание реакции в чистом 2-метиламиноэтаноле позволяет задействовать его как N-нуклеофил, в то время как предварительная ионизация реагента с помощью натрия дает возможность получить клозо-декабораты с присоединенной O-функциональной группой.

В дальнейшем планируется расширить круг используемых амбифункциональных нуклеофилов и разработать селективные методы получения клозо-декаборатов с пendantными группами определенного строения. Синтезированные производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ могут быть использованы для синтеза биологически активных борсодержащих соединений с перспективой применения в ^{10}B -НЗТ онкологических заболеваний.

Координационные комплексы органического красителя виолантрона с различными соединениями переходных металлов

Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Россия
Nikita.romanov796@mail.ru

Органические красители (такие как индиго, тиоиндиго и т.д.) в настоящее время находят применение не только в качестве промышленных красителей, но и в качестве компонентов для создания функциональных материалов (например, фото- и полупроводников). Молекулы данных веществ способны к окислительно-восстановительным переходам, за счет чего возможно введение неспаренных электронов, способных участвовать в реализации проводимости или магнитного упорядочения спинов, в их структуру. Более того, красители, имеющие гетероатомы в своей структуре (например, кислород карбонильной группы), способны координировать атомы различных металлов. Однако, число органических красителей, изученных при восстановлении и в координационных комплексах с переходными металлами, все еще весьма ограничено. Преимущественно, они ограничиваются красителями типа индиго или химически модифицированными молекулами на их основе (так называемые «N-индиопроизводные»).

В ходе данной работы был впервые синтезирован и получен в виде монокристаллов ряд координационных комплексов на основе восстановленной формы виолантрона. Полученные соединения были исследованы и охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, а также SQUID магнитометрии.

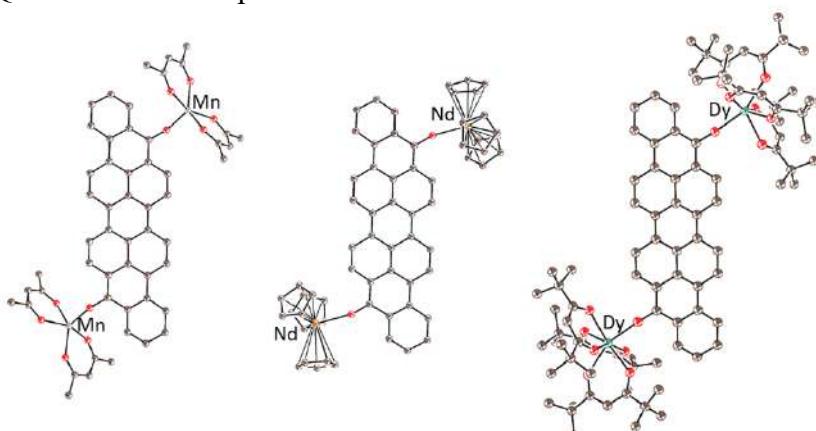


Рис. 1. Молекулярные структуры координационных дианионных комплексов виолантрона:
 (а) {Виолантрон·[Mn^{II}(acac)₂]₂}²⁻; (б) {Виолантрон·[Dy^{III}(TMHD)₃]₂}²⁻;
 (в) {Виолантрон·[Cr₃Nd^{III}]₂}²⁻.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

Синтез и свойства карбонатапатитов для тканевой инженерии

Рындык М. П.^{1,2}, Кретов Е. А.^{1,2}

¹Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, факультет химии, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия
mptyndyk@edu.hse.ru

Создание эффективных синтетических материалов для костной хирургии и ортопедии является актуальной задачей. Широко применяются для костного протезирования гидроксиапатит (HAp) и α - и β -трикальцийфосфаты (TCP). Фундаментальным недостатком этих фаз является неудовлетворительная скорость резорбции. Возможное решение проблемы основано на использовании карбонизированных апатитов (carbonated apatite, CAp), демонстрирующих приемлемую биосовместимость и промежуточную между HAp и TCP скорость резорбции. В 2017 году использование CAp было одобрено в Японии, однако их химическая и морфологическая неоднородность ограничивает перспективы широкого применения в медицине.

Целями настоящего исследования являлись разработка метода синтеза морфологически однородного CAp, исследование процесса растворения и резорбции CAp *in vitro* и *in vivo*. Взаимодействием Ca[EDTA], NaHCO₃/Na₂CO₃ и NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ в гидротермальных условиях были синтезированы микроразмерные узко-дисперсные карбонатапатиты пластинчатой (CAp-P) и гексагональной (CAp-H) морфологии (Рис.1). Состав и строение полученных соединений были изучены методами XRD, FT-IR, EDX. Термохимические свойства исследованы методами DSC и TGA. Исследования *in vitro* и *in vivo* показали промежуточную между HAp и TCP скорость растворения и резорбции CAp, а также наиболее высокую биосовместимость CAp-P [1]. Химическая природа резорбции CAp-P и CAp-H также обсуждается в докладе.

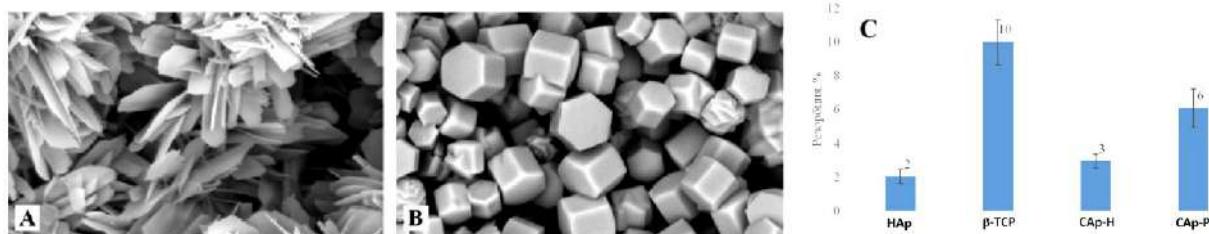


Рис. 1. А Карбонатапатит с пластинчатой морфологией, CAp-P;
Б Карбонатапатит с гексагональной морфологией, CAp-H;
С Сравнительная эффективность резорбции *in vivo* для HAp, β -TCP, CAp-H, CAp-P

Работа выполнена при поддержке Российской научного фонда, грант 21-73-30010

[1] Nifant'ev I.E., Ryndyk M.P. et al. Crystalline Micro-Sized Carbonated Apatites: Chemical Anisotropy of the Crys-tallite Surfaces, Biocompatibility, Osteoconductivity, and Osteoinductive Effect Enhanced by Poly(ethylene phosphoric acid). ACS Appl Bio Mater. 2023, 6, 1, 5067–5077

Комплексы пивалатов РЭ с триэтаноламином: синтез и изучение люминесцентных характеристик

Сабитова И.А., Цымбаренко Д.М.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
i_sabitova@yahoo.com

Измерение температуры с помощью люминесценции, по сравнению с традиционными методами, обладает рядом преимуществ: быстрым откликом, визуализацией и т.д. Применение смешанно-металлических европий-тербьевых комплексов позволяет решить проблему калибровки сенсорных материалов, поскольку для регистрации сигнала используют отношение интенсивностей переходов двух металлов.

В рамках данной работы по реакции взаимодействия пивалатов РЭ $[Ln(Piv)_3]$, предварительно полученных по известной методике [1], с триэтаноламином ($TeaH_3$) в ацетонитриле синтезированы разнолигандные комплексы. По результатам РСА, РФА, ТГА, CHN-анализа, ИСП-МС и ИК-спектроскопии полученные монометаллические и европий-тербьевые комплексы соответствуют двум общим формулам $[Ln_2(TeaH_2)(TeaH_3)(Piv)_5] \bullet H_2O \bullet CH_3CN$ (**Eu, EuTb02**) и $[Ln_2(TeaH_2)_2(Piv)_4]$ (**Gd, Tb, EuTb19, EuTb68, EuTb85, EuTb95**), где для **EuTb##** смешанно-металлических комплексов ## – процентное содержание тербия по результатам анализа.

Методами ТГА и терморентгенографии установлены пути процессов разложения для комплексов $[Ln_2(TeaH_2)(TeaH_3)(Piv)_5] \bullet H_2O \bullet CH_3CN$ и $[Ln_2(TeaH_2)_2(Piv)_4]$. При нагревании для обоих структурных типов характерно протекание реакции гидролиза ($TeaH_2^- + H_2O = TeaH_3 + OH^-$) с последующим отщеплением молекул триэтаноламина. Изучение люминесцентных характеристик соединений европия, тербия и их смешанно-металлических комплексов в диапазоне температур 25–300°C позволило установить зависимость изменения интенсивности люминесценции ионов РЭ от стадий разложения веществ.

Изучение люминесцентных характеристик для комплекса **Eu** позволило установить зависимость интенсивности люминесценции перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ от наличия в структуре молекул CH_3CN и H_2O . Для смешанно-металлических комплексов **EuTb19-EuTb95** при 190–200°C наблюдается резкий рост отношения абсолютных интенсивностей полос люминесценции европия ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) и тербия ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), и изменение цвета люминесценции на красный. Резкое изменение интенсивностей люминесценции в данных комплексах связано с необратимым отщеплением лиганда $TeaH_3$. При нагревании до 300°C происходит полное затухание люминесценции во всех соединениях, что, вероятно, связано с температурным и концентрационным тушением.

Таким образом, полученные смешанно-металлические комплексы европия и тербия могут быть использованы в качестве одноразовых температурных люминесцентных сенсоров.

[1] D. Tsymbarenko, I. Martynova, et al. Journal of Solid State Chemistry 258 (2018) 876-884

Антифитопатогенная активность фуранкарбоксилатных комплексов d-металлов

Самойленко Е.А.^{1,2}, **Кошенская К.А.**², **Долгушин Ф.М.**², **Селицкая О.В.**¹, **Луценко И.А.**²

¹Российский государственный аграрный университет им. К.А. Тимирязева, Россия

² Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Россия
samoilenko2113@gmail.com.

Фитопатогенные бактерии являются возбудителями заболеваний, которые ограничивают производство в сельском хозяйстве, нанося серьезный ущерб растительным культурам и принося крупные экономические потери во всем мире. Негативной для всего человечества является способность патогенных бактерий приспособливаться к внешним условиям, а также достаточно быстрое размножение. Одним из путей решения этих проблем является разработка соединений нового класса, проявляющие эффективные антибактериальные свойства.

Целью работы является разработка синтетических подходов к получению координационных соединений Cu(II), Zn(II) и Co(II) с 3-фуранкарбоновой кислотой и 1,10фенантролином, установление строения и исследование антибактериальной активности в отношении ряда Г(+), Г(-) бактерий. Принципиальная схема синтеза новых соединений представлена на рисунке 1.

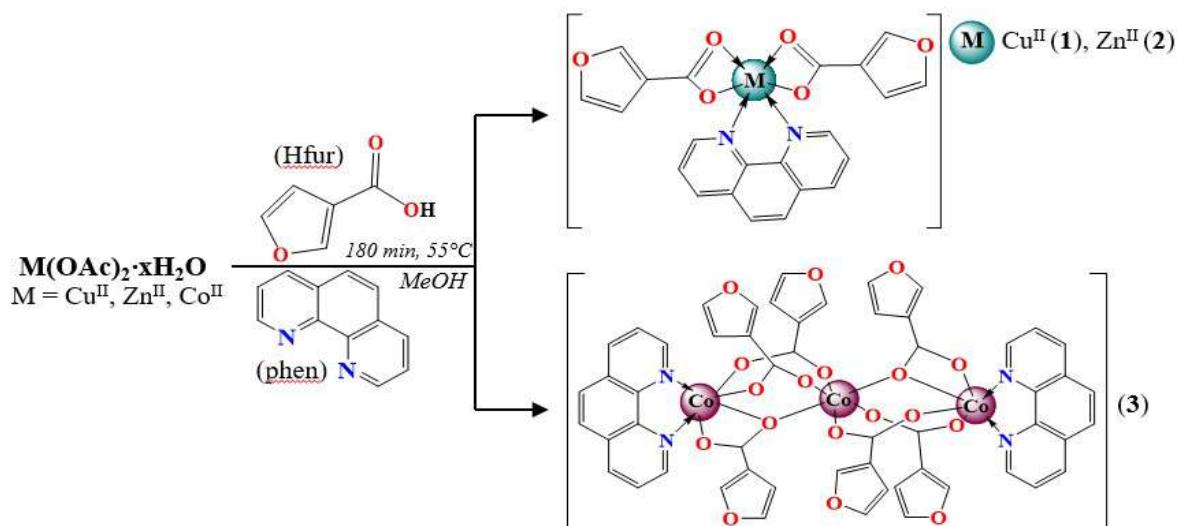


Рис.1 – Схема синтеза соединений 1-3

Биологическая активность комплексов была протестирована на стандартные штаммы следующих микроорганизмов: грамотрицательные бактерии *Pectobacterium carotovorum*, вызывающие некроз клеток и мацерацию тканей растений (мягкую гниль) и *Xanthomonas pisi*, возбудителя пятнистости листьев гороха; и грамположительную палочку *Clavibacter michiganensis*, возбудителя рака томата. Наибольшую чувствительность показали штаммы бактерий *Pectobacterium carotovorum* и *Clavibacter michiganensis*. Скрининг проведен с использованием диска-диффузионного метода и метода серийных разведений.

Гетерометаллические комплексы цинка-магния и цинка-кальция с О- и N-донарными лигандами: синтез и исследование строения

Самулионис А.С., Николаевский С.А., Кискин М.А., Еременко И.Л.

*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
aleksandrasamulionis@gmail.com*

Развитие методов синтеза координационных соединений, сочетающих несколько типов металлов в одной молекуле, является актуальным направлением современной координационной химии. Такие комплексы, называемые гетерометаллическими, в последние три десятилетия активно исследуются специалистами в области фундаментальной химии.

Относительно малоисследованным классом объектов в химии гетерометаллических координационных соединений являются соединения 3d-металлов и кальция или магния. Интерес к молекулярным комплексам, содержащим ионы Zn^{2+} с Ca^{2+} или Mg^{2+} , преимущественно связан с их способностью выступать в качестве вторичных строительных блоков в синтезе гетерометаллических металло-органических координационных полимеров (МОКП или MOF от англ. Metal-Organic Frameworks), обладающих ценными сорбционными свойствами.

Разработаны методики синтеза гетерометаллических карбоксилатных координационных соединений с металлостоловом $\{Zn_2Ca\}$ и $\{Zn_xMg_y\}$, где $x=2; 3; 2$; $y = 1; 2; 4$. Получены систематические серии координационных соединений общей формулы $[Zn_2Ca(piv)_6(L)_2]$ ($piv = (CH_3)_3CCOO$, $L = MeOH$, $EtOH$, $n-PrOH$, THF), а также $[Zn_xMg_y(piv)_6(L)_2]$ ($piv = (CH_3)_3CCOO$, $L = py$, bpy , Ph_3PO , $phen$) Строение всех соединений однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа, а их индивидуальность и фазовая чистота подтверждена методом рентгенофазового анализа.

Анализ литературных данных по гетерометаллическим карбоксилатным комплексам цинка-кальция и цинка-магния показал, что до наших работ их структурная химия была представлена соединениями с одинаковыми типами металлоостовов. В результате проведённых нами исследований показано, что гетерометаллические карбоксилатные комплексы цинка-магния с дополнительными N-донарными лигандами демонстрируют значительно большее структурное разнообразие по сравнению с соединениями цинка-кальция, синтезированными на основе тех же лигандных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Комплексы Mg и Zn с фталоцианинами, содержащими пиперазиновые фрагменты: синтез и исследование физико-химических свойств

Сарвин И.А.¹, Ерзунов Д.А.^{1,2}, Вацурин А.С.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

sarvin2002@mail.ru

Большое количество исследований в области макрогетероциклических соединений, в частности в химии фталоцианинов и их комплексов с металлами, обуславливается сочетанием ряда интересных для изучения свойств, а именно: интенсивное поглощение в видимой области спектра, наличие 16 положений макроциклического кольца которые можно модифицировать, высокая термическая и химическая стабильность по сравнению со многим органическими соединениями, а так же перспективные флуоресцентные свойства и генерация синглетного кислорода.

Более широкое применение металлофталоцианинов ограничено их низкой растворимостью в водных средах. Введение в структуру пиперазиновых фрагментов позволяет в дальнейшем придать растворимости комплексу за счет перевода атомов азота в катионную форму.

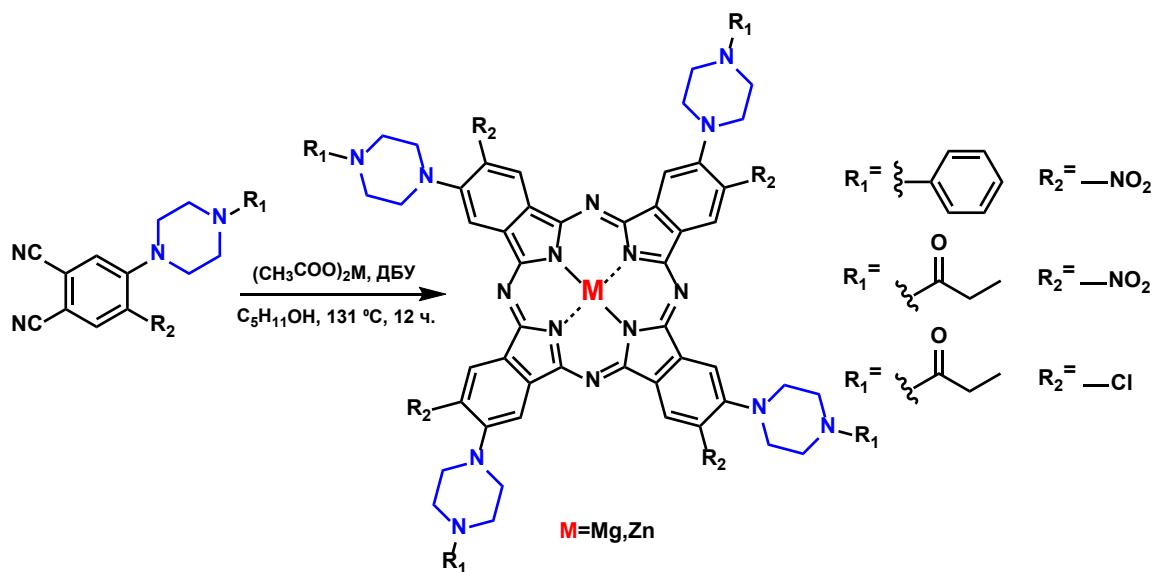


Схема 1. Синтез пиперазин-замещенных комплексов магния и цинка

В данной работе был выполнен синтез комплексов Mg(II) и Zn(II) с фталоцианинами, содержащими пиперазиновые фрагменты. Исследование спектральных и фотофизических свойств проводилось в различных органических средах. Показано, что введение в структуру дополнительного ароматического фрагмента, связанного с азотом пиперазинового фрагмента, приводит к значительному снижению флуоресцентной активности данных комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-73-10158.

Тройные индины и алюминиды $R_{10}RuIn_3$ и $R_{10}RuAl_3$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Синтез, кристаллическая структура и термические свойства

Седельников Д.В.

Лаборатория физико-химического анализа кафедры общей химии химического факультета МГУ
zeferuss@gmail.com

В системах R-Ru-In и R-Ru-Al в области с высоким содержанием редкоземельных элементов был получен ряд изоструктурных соединений $R_{10}RuIn_3$ и $R_{10}RuAl_3$ для $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$. Структуры соединений относятся к упорядоченному варианту анти- Co_2Al_5 с пространственной группой $P6_3/mmc$. Из литературных данных известны соединения, которые можно описать общей формулой $R_{10}TX_3$ для $T = Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$ и $X = Cd, Al$ и принадлежащие к структурному типу анти- Co_2Al_5 , в ряде которых были обнаружены магнитные свойства при низких температурах [1,2].

Интерметаллиды $R_{10}RuIn_3$ и $R_{10}RuAl_3$ получали сплавлением навесок чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах при 600°C с последующей закалкой в холодной воде. Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP, рентгенофазового анализа на дифрактометре STOE STADI P, рентгеноструктурного анализа по монокристаллу на дифрактометре Bruker – APEX-II CCD и дифференциального термического анализа на сканирующем калориметре производства фирмы NEITZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT. Кристаллические структуры соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа по монокристаллам, отобранным из расколотых отожженных образцов, а затем уточнены по методу Ритвельда. Кристаллическую структуру соединений можно представить в виде рядов тригональных призм с редкоземельными атомами в вершинах, в центре которых находятся атомы рутения, чередующихся с парой пустых октаэдров редкоземельных атомов вдоль направления с элементарной ячейки. Ряды призм и октаэдров разделяют искаженные икосаэдры $R[Al_6R_6]$ и $R[In_6R_6]$ с редкоземельным атомом в центре, соединенные общими треугольными гранями. Для всех полученных соединений были определены их температуры плавления и установлено, что интерметаллиды плавятся конгруэнтно.

[1] Verbovitskyy Y., Łątka K., Przewoźnik J., Kinzhybalo V. Crystal structure and magnetic properties of the selected phases from the R- $\{Co, Ni\}$ -Al ($R = Y, Gd-Tm$) systems. – J. Alloys Compd. 2018.

[2] Nasri N., Pasturel M., Dorcet V., Belgacem B., Ben Hassen R., Tougait O. Crystallographic and magnetic descriptions of a novel erbium rich aluminide: $Er_{10}Co_{1+x}Al_{3-x}$ ($x = 0.30$). – J. Alloys Compd. 2015.

Формирование тройного сплава на основе Cu-Mn-Al в условиях высокотемпературного синтеза: горение, структуро-, фазообразование и термоэлектрические свойства

Сивакова А.О., Карпов А.В., Сычев А.Е.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), ул. Академика Осипьяна, д.8,
г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
sivakovaalina@yandex.ru

Данная работа посвящена получению перспективных тройных сплавов на основе системы Cu-Mn-Al [1] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и исследованию их термоэлектрических свойств в широком диапазоне температур, таких как электросопротивление и коэффициент Зеебека.

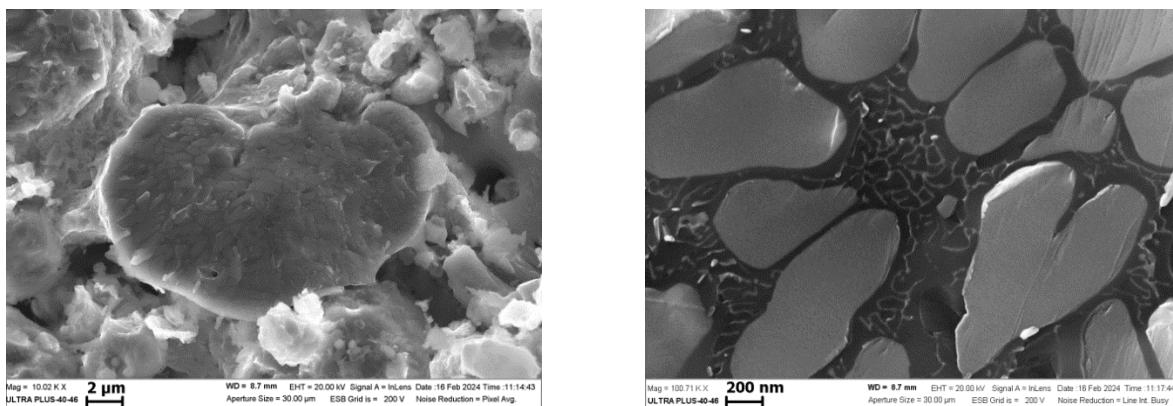


Рис. 1. СЭМ синтезированного сплава на основе состава Cu₂MnAl

Синтезированные сплавы имеют в своем составе тройную фазу Гейслера (L2₁) Cu₂MnAl с кубической кристаллической решеткой (пространственная группа Fm-3m) и двойные фазы Al₂Cu, Cu₃Al и AlCu. Фазообразование промежуточных двойных соединений может быть связано с тем, что в случае разных составов реакция шла с избытком алюминия или марганца. Исследования термоэлектрических свойств сплавов на основе тройной фазы Cu₂MnAl показали значение коэффициента Зеебека равное 12 мкВ/К. Удельное электросопротивление исследованных сплавов при комнатной температуре находится в диапазоне 244–258 мкОм·см. Значение коэффициента Зеебека было получено с помощью лабораторной установки для измерения коэффициента Зеебека термоэлектрических материалов в диапазоне температур 300–800 К [2].

[1] Liu J.-L., Huang H.-Y., Xie J.-X. Superelastic anisotropy characteristics of columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloys and its potential applications. Materials & Design. Volume 85, 2015, Pages 211-220. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.114>

[2] Karpov A.V., Sytschev A.E., Sivakova A.O. Device for measurement the seebeck coefficient of thermoelectric materials in the temperature range 300–800 K. Meas Tech 66, Pages 628-635 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11018-023-02275-w>

Синтез наноразмерного диоксида олова и получение функциональных плёнок на его основе с помощью печатных технологий

Соломатов И.А.^{1,2}, Фисенко Н.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Мокрушин А.С.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия
ivan.solomatov@outlook.com

Нанотехнологии играют важную роль в современном мире, проникая в различные области науки и техники. Одной из ключевых областей исследований в этой отрасли является синтез и применение наноразмерных оксидов металлов. В частности, наноразмерный оксид олова(IV) привлекает внимание учёных и инженеров благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и потенциалу при создании функциональных материалов. Диоксид олова, являясь широкозонным полупроводником n-типа, обладает высокой химической устойчивостью, что делает его привлекательным для применения в качестве функциональных плёнок. Среди множества методов синтеза наноразмерного диоксида олова одним из основных является метод химического осаждения. Данный подход позволяет получать наночастицы с заданной микроструктурой. При этом классические методы нанесения плёнок, такие как химическое или физическое осаждение из газовой фазы, погружение/вращение подложки и другие обладают рядом ограничений, связанных, в первую очередь, с невозможностью адресного нанесения и большим расходом материала. В последнее время большое внимание научного сообщества направлено на разработку печатных методов нанесения плёнок типа [1, 2]. Одним из основных преимуществ использования печатных технологий при получении функциональных плёнок является возможность точного дозирования и адресного нанесения материала на подложку. Таким образом, целью данной работы было получение диоксида олова методом химического осаждения с целью дальнейшего использования в качестве компонента функциональных чернил при получении плёнок SnO₂ с использованием печатных методов (микроэкструзионная и аэрозольная печать). Полученные плёнки были изучены с применением комплекса физико-химических методов анализа.

[1] N.P. Simonenko, N.A. Fisenko, F.S. Fedorov, T.L. Simonenko, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, G. Korotcenkov, V. V Sysoev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Printing Technologies as an Emerging Approach in Gas Sensors : Survey of Literature, Sensors, 2022, 22, 3473.

[2] N.A. Fisenko, I.A. Solomatov, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Atmospheric Pressure Solvothermal Synthesis of Nanoscale SnO₂ and Its Application in Microextrusion Printing of a Thick-Film Chemosensor Material for Effective Ethanol Detection, Sensors, 2022, 22, 9800.

Монометаллические карбоксилатные комплексы Pt(II) с N⁺C и N⁺N донорными лигандами: кристаллическая структура и фотофизические свойства

Сосунов Е.А.^{1,2}, Панина М.В.^{1,2}, Сулимова О.В.^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

boulderax159@gmail.com

Одной из важнейших тем современной неорганической химии является поиск и синтез различных соединений, обладающими фосфоресценцией, ввиду возможности их потенциального применения в OLED [1], или же в качестве хемосенсоров [2].

В связи с этим карбоксилатные комплексы Pt(II) представляют интерес ввиду возможности варьирования фотофизическими свойств соединений, путем изменения карбоксилатного лиганда, из-за изменения электронных и стерических эффектов в полученных соединениях.

Примером карбоксилатного комплекса с N⁺N лигандом является соединение (bipy)Pt(OAc)₂ (**1**), где bipy = 2,2'-бипиридн, кристаллизуется в пространственной группе C2/c, моноклинной сингонии (рис. 1). В полученном комплексе наблюдается pi-pi стекинговое взаимодействие, благодаря которому молекулы уложены в стопки. Примером комплекса с N⁺C лигандом является соединение (ppy)Pt(py)(OAc) (**2**), которое кристаллизуется в пространственной группе P2₁/n, моноклинной сингонии. При этом в кристаллической структуре наблюдаются pi-pi стеккниговое взаимодействие, благодаря которому молекулы комплекса упакованы в виде стопок.

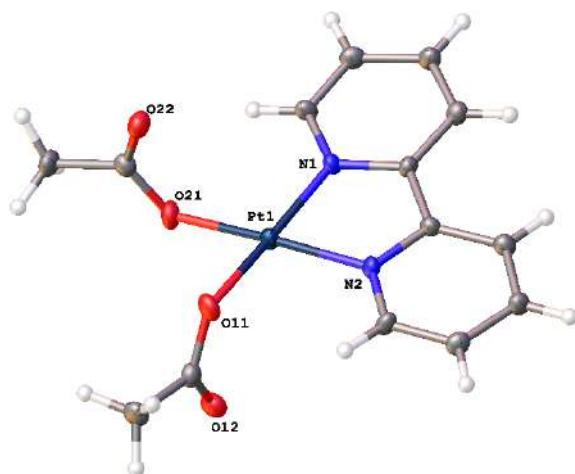


Рис.1 Кристаллическая структура (**1**)

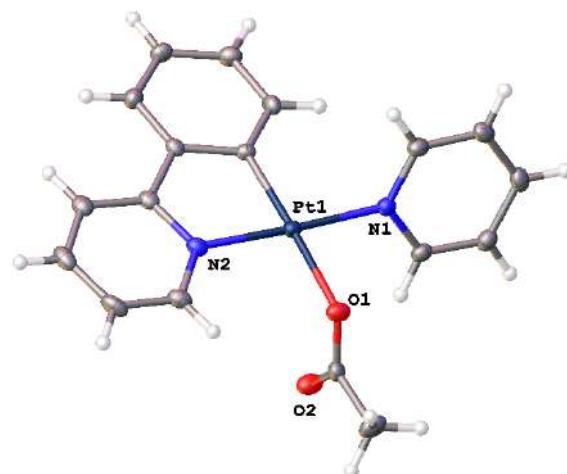


Рис. 2 Кристаллическая структура (**2**)

[1] Lowry M. S., et. al. // *Chemistry—A European Journal.* – 2006. – V. 12. – №. 31. – P. 7970-7977.

[2] Zhao Q., et.al. // *Chemical Society Reviews.* – 2010. – V. 39. – №. 8. – P. 3007-3030.

Циклометаллированные карбоксилатные комплексы палладия(II): кристаллическая структура и оптические свойства

Сулимова О.В.^{1,2}, Панина М.В.^{1,2}, Сосунов Е.А.^{1,2}

¹Лаборатория металлокомплексного катализа ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
lesia.sulimova@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы палладия проявляют себя как катализически активные соединения, в связи с чем и вызван интерес к синтезу данного класса соединений. Раннее в качестве исходного палладийсодержащего реагента использовался ацетат палладия (II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$, однако была показана более высокая, по сравнению с ацетатом палладия, реакционная способность биядерных гетерометаллических карбоксилатно-мостиковых комплексов палладия (II) вида $[\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4]$ [1] с различными дополнительными металлами по отношению к циклометаллирующим *N*-донорным лигандам. Также установлено, что такие структуры легко вступают в реакцию замены ацетатного мостика, например, на пивалатный (рис. 1), что является удобным синтетическим подходом к получению циклометаллированных комплексов палладия с карбоксилатно-мостиковыми анионами, отличными от ацетатного (рис. 2) [2].

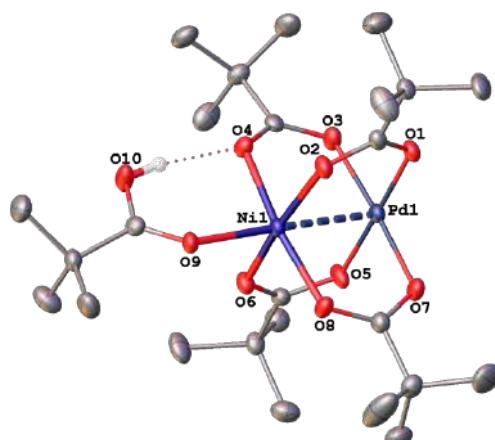


Рис. 1. Молекулярная структура $[\text{PdNi}(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$

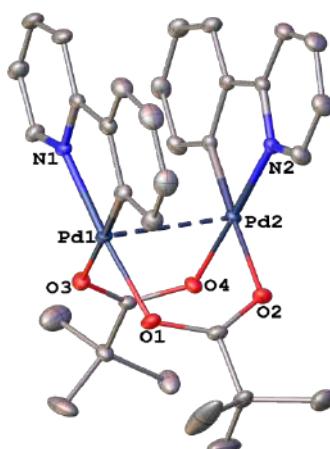


Рис. 2. Молекулярная структура $[(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phy})]_2$

Разработана новая методика высокоэффективного синтеза биядерных циклометаллированных карбоксилатных комплексов палладия (II) $[(2\text{-phy})\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_2]$ с различными алифатическими, ароматическими и фторзамещенными ароматическими карбоксилатами, получено 10 новых биядерных комплексов палладия, структура которых установлена методом рентгеноструктурного анализа, а также изучены их фотофизические свойства. Выявлена зависимость максимума длины волны люминесценции от природы углеводородного заместителя на соответствующем карбоксилате.

[1] Nefedov S.E. et. al. // *Polyhedron*, 2009, 28, 1.

[2] Makarevich J.E. et. al. // *Rus. J. of Inorg. Chem.*, 2023, 68, 9.

Разработка подходов к построению светопоглощающих циклометаллированных комплексов иридия(III)

Татарин С.В.¹, Мещерякова Е.А.^{1,2}, Журавлев И.С.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

² МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

tatarin.sergei@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) составляют один из наиболее стабильных и разнообразных классов хромофорных молекул. В свою очередь, одним из их недостатков для применения в качестве красителей в солнечных элементах или в качестве фотокатализаторов генерации водорода является недостаточное светопоглощение в видимой и ИК-области спектра. Настоящая работа посвящена исследованию применимости различных подходов для получения интенсивно (по возможности панхроматически) поглощающих комплексов с целью их последующей эксплуатации в фотovoltaических устройствах.

На первом этапе работы показано, что в результате варьирования размеров и положения сопряженной системы в циклометаллированных лигандах удается получить стабильные комплексы с улучшенным, однако все равно ограниченным областью до 600 нм, светопоглощением [1]. Тонкая настройка электронных свойств заместителей как в циклометаллированном, так и в дополнительном лигандах позволяет повысить эффективность солнечных элементов на их основе, однако светопоглощающая способность полученных соединений оказывается все еще ограничена [2]. Использование жестких антраценовых фрагментов в циклометаллированном бензимидазольном лиганде приводит к образованию нехарактерного *моно*-циклометаллированного комплекса, который, хотя и обладает батохромно сдвинутыми полосами абсорбции, оказывается чрезвычайно лабильным для фотovoltaических применений.

Для дальнейшего увеличения коэффициентов экстинкции и длин волн светопоглощения опробован ряд лигандов других классов. В частности, циклометаллирование компактного, но вместе с тем жесткого полиароматического монобензофеназинового лиганда приводит к образованию *бис*-циклометаллированного ацетатного комплекса, который демонстрирует длинноволновую (600 нм⁺) абсорбцию и может выступать в качестве прекурсора для красных и около-инфракрасных эмиттеров. Наконец, использование редокс-активных катехолатных дополнительных лигандов приводит к образованию radicalных комплексов с полосами поглощения вплоть до 800 нм.

[1] Tatarin, S. V.; Smirnov, D. E.; Taydakov, I. V.; Metlin, M. T.; Emets, V.; Bezzubov, S.I. Tailoring the π-System of Benzimidazole Ligands towards Stable Light-Harvesting Cyclometalated Iridium(III) Complexes. Dalton Trans. 2023, 52, 6435–6450.

[2] Tatarin, S. V.; Meshcheriakova, E. A.; Kozyukhin, S. A.; Emets, V. V.; Bezzubov, S. I. Rational Design of Efficient Photosensitizers Based on Cyclometalated Iridium(III) Complexes with 2-Arylbenzimidazole and Aromatic 1,3-Diketone Ligands. Dalton Trans. 2023, 52, 16261–16275.

Синтез и исследование свойств комплексов Tb(III) и Eu(III) на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксида и 1,4-дигидрокси-3,3,6,6-тетраметилпиперазин-2,5-диона

Ушаков Д.А.^{1,2}, Демаков П.А.¹

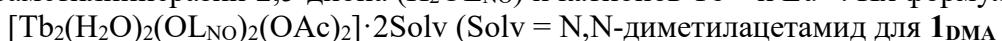
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

d.ushakov1@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой уникальную платформу для разработки твердотельных люминесцентных материалов, поскольку они обладают высокорегулярной периодической решеткой и функциональной настраиваемостью. МОКП на основе лантаноидов являются перспективными кандидатами для создания люминесцентных материалов, так как ионы РЗМ(III) обладают предсказуемой, многоцветной, узкополосной люминесценцией с длительными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами.

В данной работе рассматриваются строение и свойства координационных соединений различной размерности, построенных на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксида (odabco), 1,4-дигидрокси-3,3,6,6-тетраметилпиперазин-2,5-диона (H_2OL_{NO}) и катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} . Их формулы:



или этанол для $\mathbf{1}_{\text{Етон}}$); $[Ln(\text{odabco})_3](NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ ($\mathbf{2}_{\text{Tb}}$; $\mathbf{2}_{\text{Eu}}$); $(\text{Hodabco})_3[Ln(H_2O)_2(NO_3)_4](NO_3)_2$ ($\mathbf{3}_{\text{Tb}}$; $\mathbf{3}_{\text{Eu}}$); $[Ln(\text{odabco})_3]_2[Ln(NO_3)_6](NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ($\mathbf{4}_{\text{Tb}}$; $\mathbf{4}_{\text{Eu}}$).

$\mathbf{1}_{\text{DMA}}$ и $\mathbf{1}_{\text{Етон}}$ содержат в своей основе биядерный блок тербия, содержащий два хелатно-мостижково координированных ацетат-аниона. К каждому иону Tb^{3+} также координирована одна молекула воды и две бис-гидроксаматные группы мостиковых лигандов. $\mathbf{2}_{\text{Ln}}$ содержат трехмерную пористую решетку $[Ln(\text{odabco})_3]^{3+}$ с моноядерным октаэдрическим металлоцентром и неупорядоченными нитрат-анионами в порах. $\mathbf{3}_{\text{Ln}}$ представляют собой полимеры из органических катионов $(\text{Hodabco})^+$, соединенных водородными связями в цепочки. В межцепочечном пространстве расположены акванитратные комплексы $[Ln(H_2O)_2(NO_3)_4]^-$, а также свободные нитраты в качестве противоионов. $\mathbf{4}_{\text{Ln}}$ содержат аналогичный координационный каркас, что и $\mathbf{2}_{\text{Ln}}$, однако содержат в своих пустотах еще и крупные гексанитратные комплексы лантаноидов. Кристаллические структуры всех соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного CHN, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии.

Для образцов были получены и обработаны спектры возбуждения и эмиссии, кинетические кривые затухания люминесценции. Для $\mathbf{4}_{\text{Eu}}$ были выявлены сенсорные свойства – тушение люминесценции суспензии МОКП в спиртовых растворах иодида, нитрита, хромата или дихромата. Для последнего предел обнаружения составил $2.4 \cdot 10^{-6} M$ и $2.1 \cdot 10^{-7} M$, при разных длинах волн возбуждения.

Работа выполнена в рамках госзадания (Проект № 121031700321-3).

Синтез наноматериалов в системе $In_2O_3-SnO_2$ и их применение при формировании токопроводящих плёнок

**Фисенко Н.А.¹, Соломатов И.А.^{1,2}, Дементьева П.Д.^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹,
Мокрушин А.С.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹**

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия
fisenkonk@yandex.ru

Прозрачные электроды в системе $In_2O_3-SnO_2$ (ITO) применяются в большом количестве областей науки и техники: при создании дисплеев, устройств альтернативной энергетики, оптики, газовой сенсорики и др. Наноматериалы в системе $In_2O_3-SnO_2$ являются полупроводниками n-типа и очень востребованы благодаря сочетанию широкого спектрального диапазона прозрачности и высокой электропроводности. При этом для формированияnanoструктур печатными методами используют как истинные растворы, так и дисперсные системы, состоящие из наночастиц соответствующих оксидов [1,2]. В частности, применение дисперсий позволяет избежать стадии высокотемпературной обработки покрытия и уменьшает количество требуемых слоев, а применение истинных растворов позволяет формировать однородные плёнки и минимизирует риск засорения сопел используемых картриджей.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка методик синтеза наноразмерных оксидов в системе $In_2O_3-SnO_2$ и получения функциональных плёнок на их основе с помощью печатных технологий. Для формирования наночастиц в системе $In_2O_3-SnO_2$ использовали метод химического осаждения из водного раствора солей соответствующих металлов при добавлении раствора гидрата аммиака с дальнейшим применением гидротермальной обработки. Образовавшиеся частицы диспергирували в среде различных растворителей для получения функциональных чернил. В дальнейшем полученные дисперсные системы использовали для формирования плёнок ITO с помощью метода вращения подложки и аэрозольной печати. Сформированные прозрачные электроды были изучены с применением комплекса физико-химических методов анализа.

[1] N.A. Fisenko, I.A. Solomatov, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Atmospheric Pressure Solvothermal Synthesis of Nanoscale SnO_2 and Its Application in Microextrusion Printing of a Thick-Film Chemosensor Material for Effective Ethanol Detection, Sensors, 2022, 22, 9800.

[2] N.P. Simonenko, N.A. Fisenko, F.S. Fedorov, T.L. Simonenko, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, G. Korotcenkov, V. V Sysoev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Printing Technologies as an Emerging Approach in Gas Sensors : Survey of Literature, Sensors, 2022, 22, 3473.

Анализ структуры гидроксиламина на наличие полиморфных кристаллических решёток

Чернявский Д.Р.^{1,2}, Навасардян М.А.¹

¹*ИОНХ РАН, Москва, Россия*

²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

danila.cherniavskii@chemistry.msu.ru

Структура гидроксиламина была впервые опубликована в далёком 1955 году Майерсом и Липском [1], однако в силу инструментальных возможностей авторам не удалось уточнить атомы водорода, а молекулярная упаковка была изучена довольно посредственно. Несмотря на то, что тематика исследования сокристаллов гидроксиламина с полиазотными органическими соединениями в качестве высокоэнергетических в последнее десятилетие привлекает многих специалистов, непосредственное изучение кристаллической структуры гидроксиламина не приводило к успеху; вероятно, причина в чрезвычайной гигроскопичности и его неустойчивости на воздухе, что делает работу с ним очень сложной и кропотливой. Нам удалось получить кристаллы гидроксиламина в чистом виде и изучить изменение параметров его кристаллической решётки от температуры с целью поиска возможных фазовых переходов в кристалле и, как следствие, полиморфных модификаций.

По результатам многотемпературного эксперимента обнаружено, что в пределах 100÷275 К фазового перехода не наблюдается. Линейное увеличение длин элементарной ячейки сопровождается увеличением его объема на 3,35%. Любопытно, что при достижении температурного диапазона в 250÷275 К, что гораздо ниже температуры плавления гидроксиламина, наблюдается аномальный разброс вышеописанных данных: так, к примеру, объём элементарной ячейки резко увеличивается с 158.2(3) до 159.1(3) и затем уменьшается обратно до 158.7(3) Å³ при последовательной съёмке монокристалла при температурах 265, 270 и 275 К, соответственно. Нелинейной оказывается и зависимость длин внутримолекулярных связей: так, к примеру, длина связи N—O с ростом температуры сначала падает, затем достигает минимума в 1,4386(15) Å и, наконец, растёт, при этом значения длины выравниваются в диапазоне 1,447÷1,448 Å. Топология H-связанных сеток внутри кристаллической структуры гидроксиламина не изменяется на всём промежутке температур.

[1] Meyers E.A., Lipscomb W.N. The crystal structure of hydroxylamine — Acta Crystallogr. Minnesota, 1955. Vol. 8, № 9. P. 583–587.

Координационные полимеры 3d-металлов с анионами замещенных малоновых кислот и N-донорными лигандами: синтез, структура и свойства

**Чистяков А.С.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Вологжанина А.В.², Кискин М.А.¹,
Сидоров А.А.¹, Ерёменко И.Л.¹**

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН, Москва, Россия
aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

В последние десятилетия координационные полимеры привлекают все большее внимание благодаря их уникальным свойствам и применению в различных областях науки и производства, включая разделение и очистку веществ, молекулярное распознавание, использование в качестве сенсоров [1-3]. Дикарбоновые кислоты, в частности, замещённые малоновые кислоты, выступают удобными лигандами для синтеза разнообразных полиядерных комплексных соединений. Также они способствуют формированию стабильных координационных полимерных структур, особенно в сочетании с N-донорными лигандами, такими как азотсодержащие гетероциклические соединения.

В данной работе были получены гомо- и гетерометаллические координационные полимеры 3d- металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) с рядом различных замещённых малоновых кислот и N-донорными лигандами, проявляющими мостиковую функцию (Рис. 1). Для полученных координационных полимеров была исследована структура, влияние условий синтеза на образующиеся продукты, для отдельных координационных полимеров была исследована топология и возможность вступать в реакцию твёрдофазного [2+2]-фотоцикlopрисоединения.

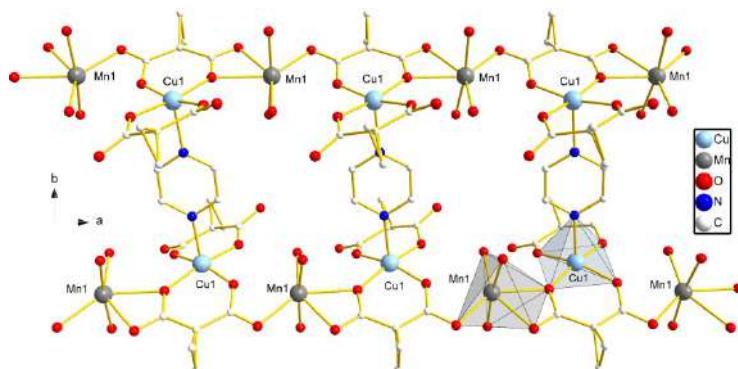


Рис. 1. Структура цепочечного полимера лестничного типа $\{[Cu_2Mn_2(H_2O)_6(cpdc)_4(pz)] \cdot 6H_2O\}_n$ (1). Атомы водорода не показаны.

[1] Ghosh A., Pruchyathamkorn J., Fuertes Espinosa C., Nitschke J. R.— J. Am. Chem. Soc. 2024. Vol. 146, № 4. 2568–2573.

[2] Snelgrove M. P., Hardie M. J.— CrystEngComm. 2021. Vol. 23. 4087–4102.

[3] Liu J. Q., Luo Z. D., Pan Y., Singh A. K., Trivedi M., Kumar A.— Coord Chem Rev. 2020. Vol. 406. 213145.

Кристаллическая структура и магнитные свойства легированных кобальтом ванадатов кальция

Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Васильев А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
timsha.359@mail.ru

Соединения со структурой апатита являются перспективными неорганическими матрицами для формирования массивов моноионных магнитов на их основе. Подобные объекты интересны в связи с их повышенной в сравнении с комплексными соединениями термической и химической устойчивостью и возможностью создания тонких пленок на их основе. Для получения моноионных магнитов с высокими функциональными характеристиками необходимо внедрение парамагнитных ионов в позиции с высокой анизотропией кристаллического поля. Этому соответствует позиция внутри гексагональных каналов структуры апатита. При внедрении парамагнитных ионов в эти позиции образуются диоксо-анионы $[M-O-M]^{n-}$, способные проявлять свойства моноионных магнитов. В частности, ранее были получены моноионные магниты на основе легированных кобальтом фосфатов со структурой апатита [1,2].

В данной работе впервые были получены ванадаты кальция со структурой апатита, содержащие внутри гексагональных каналов ионы Co^{2+} . Методами порошковой рентгеновской дифракции показан сопряженный с увеличение содержания Со рост параметра c , что согласуется с данными, полученными для фосфатов [1,2]. При высоких содержаниях Со наблюдается сильное искажение структуры, сопровождающееся ее переходом из гексагональной сингонии в триclinную, чего не наблюдалось для аналогичных фосфатов. Для уточнения структуры триclinной модификации апатита методом роста из расплава получен монокристалл, показано соответствие данной структуре пространственной группы $\bar{P}\bar{1}$. Также полученные соединения охарактеризованы методами колебательной спектроскопии. На спектрах комбинационного рассеяния наблюдается пик около 700 cm^{-1} , интенсивность которого возрастает с увеличением содержания Со, что соответствует колебанию группировки $[O-Co-O]$. Также методами магнетометрии в постоянном и переменном полях охарактеризованы магнитные свойства новых соединений, определены времена релаксации намагниченности и величины барьера перемагничивания, составившие около $40-60\text{ cm}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ-21-13-00238

- [1] Kazin P.E., Zykin M.A., Schnelle W., Zubavichus Y. V., Babeshkin K.A., Tafeenko V.A., Felser C., Jansen M. Cobalt-Based Single-Ion Magnets on an Apatite Lattice: Toward Patterned Arrays for Magnetic Memories // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 3. P. 1232–1240.
 [2] Kazin P.E., Zykin M.A., Trusov L.A., Eliseev A.A., Magdysyuk O.V., Dinnebier R.E., Kremer R.K., Felser C. and Jansen M. A Co-based single-molecule magnet confined in a barium phosphate apatite matrix with a high energy barrier for magnetization relaxation // Chem. Commun., 53 (2017), 5416-5419.

Тонкая структурная настройка термического поведения металл-органического каркаса

Шаульская М.Д., Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
shaulskaya.m@inbox.ru*

Получен новый структурный тип металл-органических каркасов на основе терефталатов редкоземельных элементов – $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ln}(\text{bdc})_2(\text{DMF})](\text{H}_2\text{O})$ (**Ln-MOF**). Установлено, что несмотря на лантанидное сжатие, MOF такого структурного типа образуются для $\text{Ln} = \text{La-Er}$ за счёт адаптируемости структуры, проявляющейся в смене структурной функции терефталатного линкера с хелатно-мостиковой на мостиковую при переходе от $\text{Ln}=\text{La-Sm}$ (тип **La-MOF**, КЧ=9) к $\text{Ln}=\text{Eu-Er}$ (тип **Dy-MOF**, КЧ=8).

При термической активации **Ln-MOF** выделяются три стадии – отщепление H_2O , DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, при этом каркас устойчив выше 400°C , что было подробно изучено на **Ce-MOF** совокупностью VT-PXRD (Variable Temperature PXRD), ТГА с масс-спектрометрией отходящих газов и метода полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (Pair Distribution Function, PDF) [1].

Кроме того, с помощью VT-PXRD обнаружено значительное изменение термического поведения каркасов **Ln-MOF** при движении по ряду лантанидов. Так, для каркасов типа **La-MOF** отщепление молекул-гостей происходит в две последовательных изотермических стадии с образованием устойчивых промежуточных форм. Совершенно иное термическое поведение у каркасов типа **Dy-MOF** – отщепление молекул-гостей имеет протяженный характер. Также, наблюдается существенное снижение температур отщепления молекул-гостей от La к Er. Наблюданная разница в термическом поведении интерпретирована с точки зрения перераспределения энергий связи каркасов с линкерами и молекулами-гостями, оценка энергий связи получена из DFT-расчётов с периодическими граничными условиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ №22-73-10089

[1] D. Grebenyuk, M. Shaulskaya, A. Shevchenko, M. Zobel, M. Tedeeva, A. Kustov, I. Sadykov, D. Tsymbarenko, ACS Omega 2023 8 (50), 48394-48404. DOI: 10.1021/acsomega.3c07906.

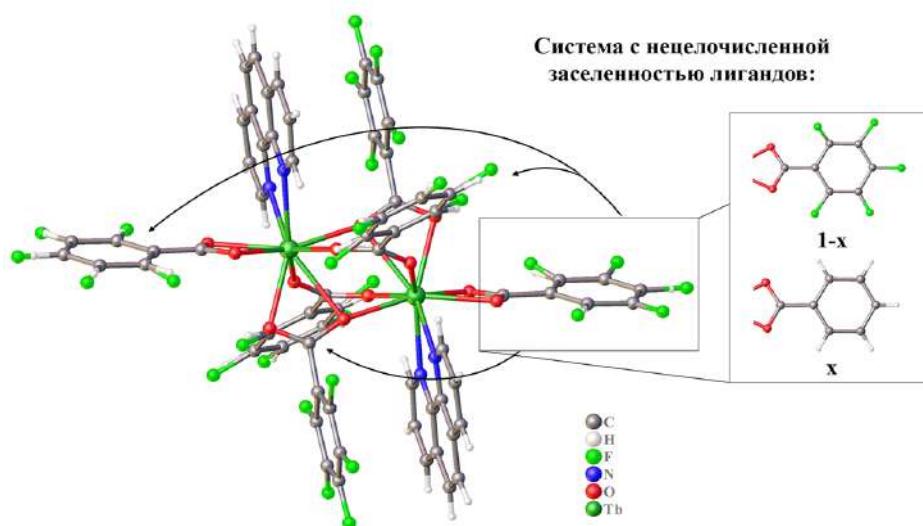
Смешаннокарбоксилатные пентафторбензоат-бензоатные комплексы лантанидов: синтез, строение и исследование влияния второго типа аниона на фотолюминесцентные свойства

Шмелев М.А.¹, Воронина Ю.К.¹, Разгоняева Г.А.²
Сидоров А.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
shmelevma@yandex.ru

Совмещение в составе комплексов лантанидов нескольких со-лигандов с близкой геометрией может приводить к структурной модификации и улучшению их физико-химических свойств за счет варьирования геометрии координационных полиздротов ионов металла, уменьшению конформационной подвижности, эффективного переноса энергии на центр эмиссии. Сочетание пентафторбензоатных анионов с анионами других ароматических монокарбоновых кислот позволило нам получить несколько примеров смешаннокарбоксилатных комплексов нового типа. Взаимодействие пентафторбензоатов (pfb) и бензоатов (bnz) лантанидов с 1,10-фенантролином (phen) при соотношении $\text{Ln:phen:(pfb+bnz)} = 2:2:6$ в ацетонитриле приводит к кристаллизации твердых растворов $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_{4-x}(\text{bnz})_{2+x}]$ (рис. 1, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$; $x = 0,6-2,8$). По данным РСА заселенности четырех позиций анионов нецелочисленные и их одновременно занимают пентафторбензоатный и бензоатный анионы, две позиции пентафторбензоатных анионов всегда целочисленные. Перекристаллизация полученного соединения из бензола, толуола, ксиола, хлористого метилена, метанола приводит к формированию только смешаннокарбоксилатных соединений $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bnz})_2] \cdot 4\text{solv}$ с целочисленными заселеностями всех позиций. Для твердого раствора наблюдается значительное повышение общих квантовых выходов до 78% и времен жизни люминесценции по сравнению с аналогичными бензоатным и пентафторбензоатным комплексами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект номер 22-73-10192

Строение и магнитные свойства солей тетрагексафторацетилацетонатов лантаноидов (+3) с 4,4'-бипиридиниевыми катионами

Штефанец В.П.^{1,2}

¹ МФТИ, Долгопрудный, Россия
² ФИЦ ИПХ РАН, Черноголовка, Россия
shtefanets.vp@phystech.edu

Большая магнитная анизотропия, характерная для комплексов лантаноидов, является причиной проявления свойств мономолекулярных магнитов (МММ), характеризующихся длительным временем релаксации намагниченности и наличием магнитного гистерезиса в диапазоне температур 4–77 К [1], что открывает новые возможности в различных областях, в частности, в спинтронике. Молекулярная природа таких архитектур делает простым внедрение и других функций (фото-, электро- и др. контроля), с помощью которых можно извне воздействовать на МММ, расширяя сферу возможных приложений [2]. Одной из стратегий для дизайна таких архитектур является двухкомпонентный подход, сочетающий катионные (или анионные) единицы МММ с функциональными фрагментами. В этой связи в настоящей работе было исследовано влияние размера органического дикатиона и природы лантаноида на магнитные свойства солей с анионом $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$, с целью будущего дизайна МММ с объемными функциональными катионами.

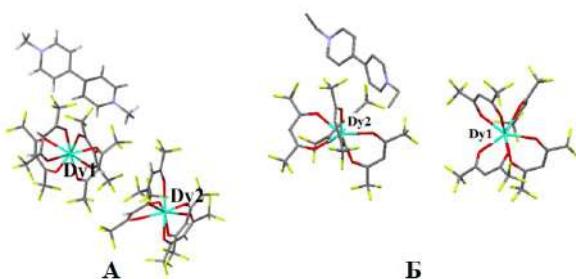


Рис. 1. Молекулярные структуры солей Dy^{3+} с $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+}$ (А) и $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2^{2+}$ (Б) дикатионами.

Так, синтезированы и исследованы комплексы лантаноидов $\text{Q}[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_4]_2$, где $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$; $\text{hfac} = \text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2$; $\text{Q} = 1,1'$ -диметил-4,4'-бипиридиний ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+}$) и 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2^{2+}$) (Рис. 1). Анализ данных PCA и магнетометрии показал, что координационные полиэдры $[\text{Ln}-\text{O}_8]$ в этих солях различаются в зависимости от природы Ln и размера катиона, что существенным образом влияет на индуцированный полем процесс медленной магнитной релаксации.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание № 124013100858-3.

[1] Goodwin C. A. P. Blocking like it's hot: a synthetic chemists' path to high-temperature lanthanide single molecule magnets – Dalton Transactions, 2020.

[2] Feng M., Ruan Z. Y., Chen Y. C., Tong M. L. Physical stimulus and chemical modulations of bistable molecular magnetic materials – Chemical Communications, 2020.

Синтез и свойства замещенных производных октагидротриборатного аниона с карбоновыми кислотами

Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии бора и гидридов ИОНХ РАН
at.shulyak@yandex.ru

Замещенные производные октагидротриборатного аниона являются уникальными соединениями, которые могут рассматриваться как в качестве химических аккумуляторов водорода, так и выступать лигандами в комплексных соединениях с металлами. Однако эта тема практически не описана в литературе, а большее внимание уделено монозамещенным производным.

В ходе данной работы установлено, что карбоновые кислоты в присутствии электрофильного индуктора I_2 [1] взаимодействуют с анионом $[B_3H_8]^-$ с образованием производных вида $[B_3H_6OOC-R]$, где $R = CH_3, Ph, BiPh, Naphtaline, (1-5)-F-Ph$. В ходе реакции происходит замещение двух гидридов при двух атомах бора с образованием единой нейтральной ароматической системы, что придает дополнительную стабильность. При этом данные соединения достаточно устойчивы, в том числе на воздухе и в присутствии более сильных нуклеофилов. Более того, в ходе реакции с избытком нуклеофила не происходит разрушения борного остова.

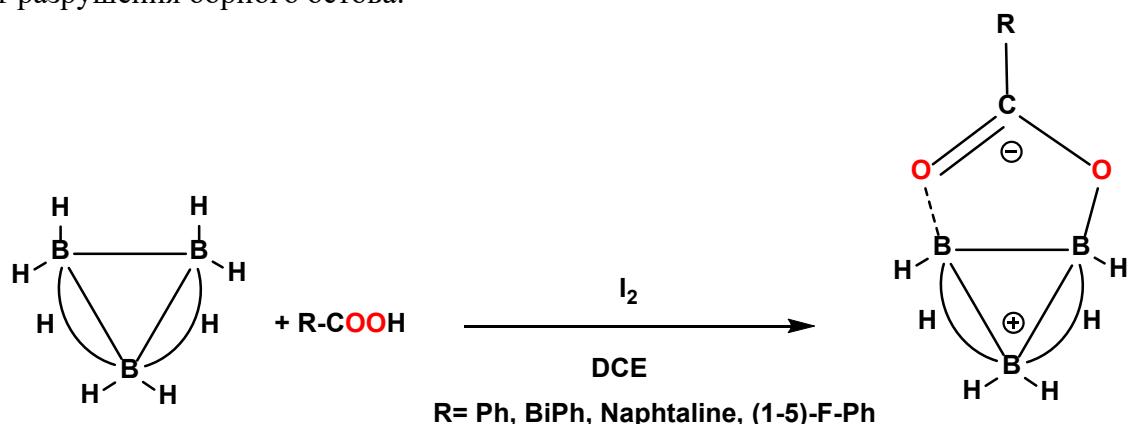


Схема реакции октагидротриборатного аниона с карбоновыми кислотами

Работа выполнена рамках государственного задания ИОНХ РАН

[1] Binder H., Brelohs B. Über die ersten monosubstituierten Derivate von Triboran(7). Kristall- und Molekulstruktur von Benzoyloxytriboran(7), Chem.Ber., 122(1989), 1049-1056

Биядерные металлоциклы Ru(II) и Ir(III) с лигандами пириданового типа: водорастворимость и противоопухолевая активность

Шутков И.А., Мельничук Н.А., Назаров А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
ilya-shutkov@med.chem.msu.ru

В поиске замены платиновых препаратов для химиотерапии рака изучено большое количество комплексов других металлов платиновой группы. Наилучший потенциал на данный момент показали соединения рутения, которые обладают более низкой общей токсичностью *in vivo* по сравнению с платиновыми препаратами и не проявляют кросс-резистентности. Так соединение BOLD-100 в 2021 году было одобрено FDA в качестве первого орфанного препарата рутения для лечения рака желудка. Другой интересный металл – иридий, ряд соединений которого показали перспективную противоопухолевую активность в тестах *in vitro*.

В данной работе были получены аналоги противоопухолевых соединений-лидеров рутения и иридия с лигандами пириданового типа, которые являются производными природного соединения мальтола, обладающего собственной биологической активностью.

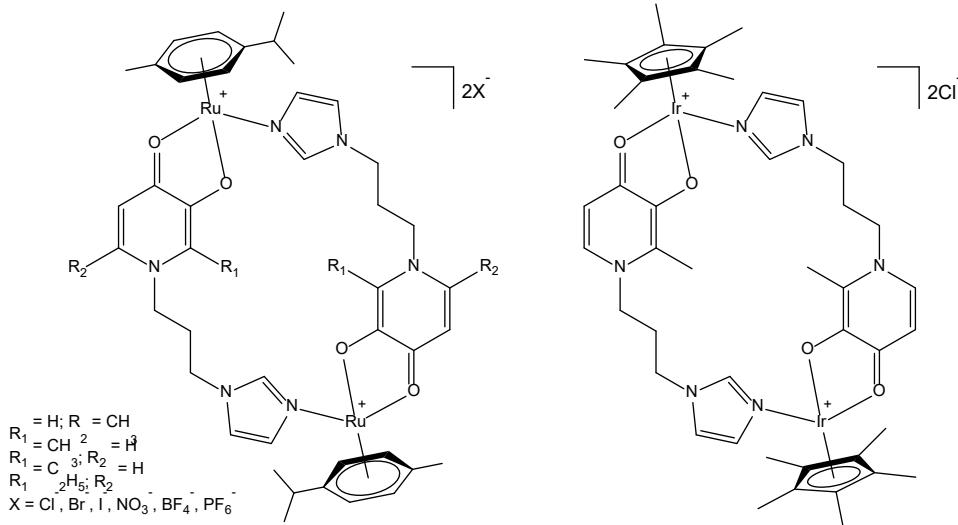
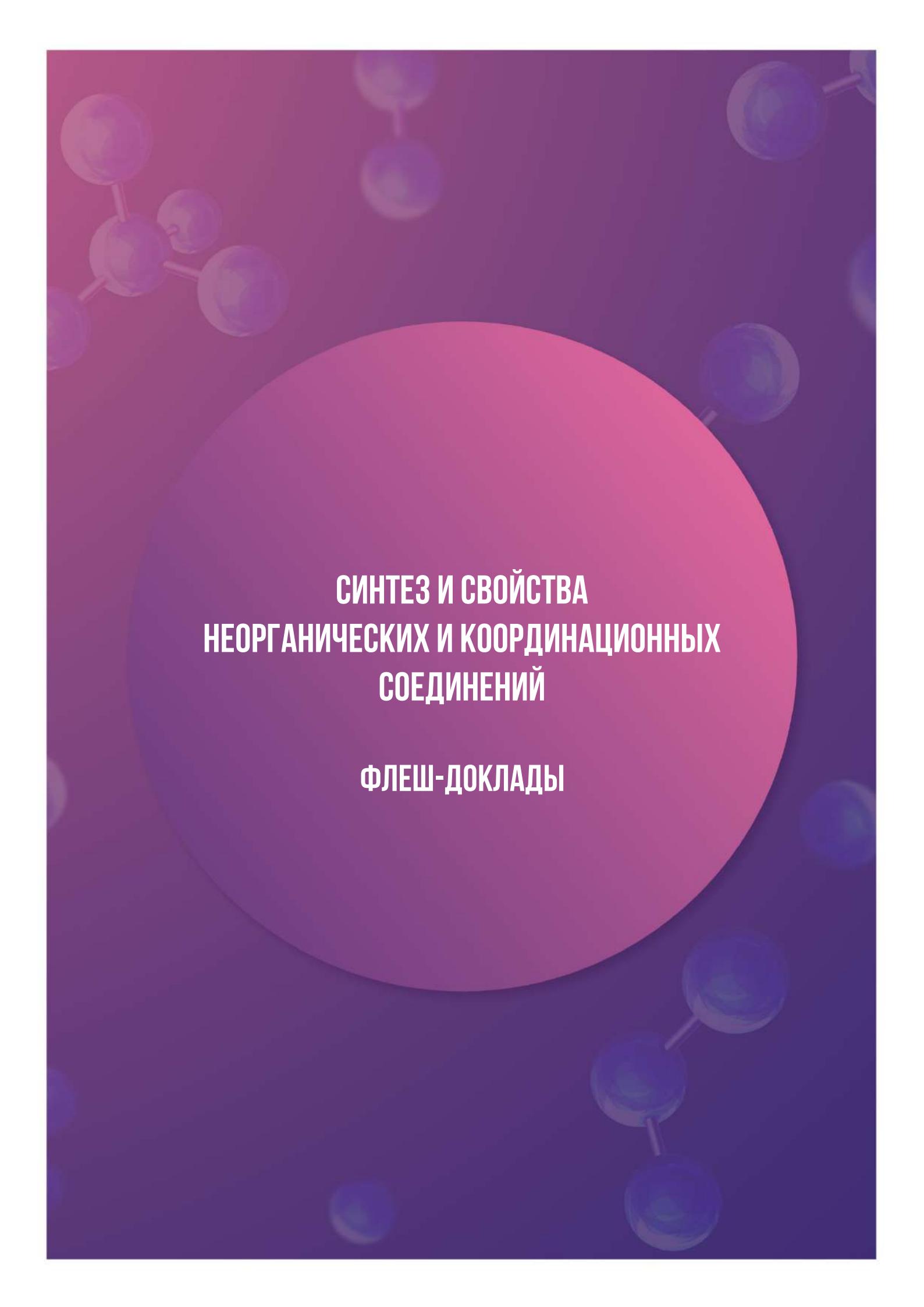


Рис. 1. Полученные металлацикли рутения (II) и иридия (III)

Как известно из литературы, комплексы металлов с O,O-хелатными лигандами склонны к гидролизу и замене хлоридных лигандов, что приводит к снижению противоопухолевой активности и затрудняет их изучение. При конструировании данных металлациклических хлоридных лиганды заменены на имидазол и находятся во внешней координационной сфере, что повышает устойчивость к лигандному обмену. Полученные соединения показали хорошую активность на клеточных линиях рака человека, а также обладают высокой водорастворимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-01076



СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ

Синтез, оптические и электрохимические свойства и электронная структура циклометаллированных комплексов Ru(II) с 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами

Верзун С.А.¹, Лаврова М.А.¹, Мишуринский С.А.¹, Феоктистова А.В.¹, Сиротин М.А.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия
stepan.verzun@mail.ru

Полипиридиновые комплексы Ru(II) используются в качестве фотосенсилизаторов в ячейках Гретцеля. Стандартные красители, содержащие -NCS лиганды лабильны и время работы их в ячейке недостаточно. Для повышения устойчивости можно ввести в комплекс циклометаллированный фрагмент (цикл с ковалентной связью Ru-C), однако это приведет к ухудшению характеристик комплексов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов направленного изменения электронной структуры комплексов. Ранее при исследовании комплексов Ru(II) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами [1] мы выяснили, что при повышении донорности заместителя в арильном фрагменте бензимидазола появляется большой вклад внутрилигандного переноса с арильного фрагмента на акцепторный бензимидазольный фрагмент лиганда, который является паразитным. Для решения этой проблемы мы предлагаем ввести в бензимидазольный фрагмент донорную -CH₃ группу.

Получены комплексы Ru(II) [Ru(dmdcbp)₂L]PF₆, где dmdcbp = диметиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридуна, L = 1-бензил-2-(4-R-фенил)-5-метилбензимидазол (R = -NO₂, -H, -NMe₂), 1-бензил-2-(3,4-R'-фенил)-5-метилбензимидазол (R' = -OMe) [2].

Полученные лиганды и комплексы охарактеризованы ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Исследовано оптическое поглощение, люминесценция, определены ОВП полученных комплексов, а также проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов некоторых из полученных комплексов. Введение донорных заместителей в арильный фрагмент лиганда приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания. Все полученные соединения проявляют фосфоресценцию в ближней ИК-области (800-950 нм).

Квантово-химические расчеты показали, что НСМО комплексов преимущественно расположена на N⁺N-лиганде. Вклад d-орбиталей Ru в ВЗМО уменьшается с увеличением донорности заместителя, а энергии ВЗМО увеличиваются. Введение акцепторного заместителя (NO₂-группы) значительно увеличило ОВП комплекса.

[1] Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. 2020. Т. 49. №. 46. С. 16935-16945.

[2] Lavrova M. A. et al. Fine-Tuning of the Optical and Electrochemical Properties of Ruthenium (II) Complexes with 2-Arylbenzimidazoles and 4, 4'-Dimethoxycarbonyl-2, 2'-bipyridine // Molecules. 2023. Т. 28. №. 18. С. 6541.

Синтез, строение и биологическая активность координационных соединений Co(II, III) и Cu(II) с ацилгидразонами

Владимирова А.Е.^{1,2}, Матюхина А.К.², Зорина-Тихонова Е.Н.²,
Шмелев М.А.² Зубенко А.А.³ Кискин М.А.² Еременко И.Л.²

¹НИУ ВШЭ, Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

³Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт-филиал ФГБНУ
ФРАНЦ, Новочеркасск

alex.vl2634@gmail.com, matyukhinaanya@gmail.com

Ацилгидроны обладают разнообразной и ярко выраженной биологической активностью, такой как антибактериальная, фунгистатическая, протистоцидная [1]. Доказано, что ацилгидроны с ароматическими заместителями демонстрируют лучшее связывание с биологически активными структурами клеток [2], поэтому в данной работе были использованы ацилгидроны с бензойными и пиридильными фрагментами. Комплексообразование биометалла с органическим соединением, уже обладающим биоактивностью, может значительно расширить спектр проявляемых свойств и сочетать различные виды активности, которые могут взаимно усиливать друг друга [3].

В данной работе изучено влияние заместителей в ацилгидроновых лигандах на строение комплексов Co(II,III) и Cu(II) и на их биологическую активность. Наиболее устойчивые на воздухе комплексы и соответствующие ацилгидроны исследованы на антибактериальную, протистоцидную и фунгистатическую активность.

Показано, что моноядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{EtOH})(\text{L})(\text{NO}_3)]$ (рис. 1) проявил самую высокую протистоцидную активность, восьмикратно превышающую активность препарата против малярии – хлорохина. Также для оценки перспектив практического применения в качестве лекарственного препарата данный комплекс исследован на максимально переносимые дозы у лабораторных мышей при внутрибрюшинном введении.

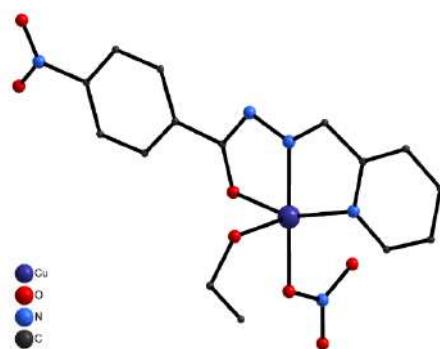


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{EtOH})(\text{L})(\text{NO}_3)]$. Атомы водорода скрыты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ. Грант 22-73-10199

[1] L.-I. Socea, S.-F. Barbuceanu, E.M. Pahontu, A.-C. Dumitru, G.M. Nitulescu, R.C. Sfetea, T.-V. Apostol. Acylhydrazones and Their Biological Activity: A Review – Molecules. 2022. №27. С. 8719.

[2] S. Delaney, M. Pascaly, P.K. Bhattacharya, K. Han, J.K. Barton. Oxidative Damage by Ruthenium Complexes Containing the Dipyrindophenazine Ligand or Its Derivatives: A Focus on Intercalation. – Inorganic Chemistry. 2002. №41. С.1966–1974

[3] C. Jing, C. Wang, K. Yan, K. Zhao, G. Sheng, D. Qu, F. Niu, H. Zhu, Zh. You. Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2016. 24. 270.

Ацетат олова(II) как перспективный предшественник при синтезе нанодисперсного диоксида олова

Дементьева П.Д.^{1,2}, **Фисенко Н.А.**¹, **Симоненко Н.П.**¹ **Симоненко Т.Л.**¹,
Горобцов Ф.Ю.¹, **Симоненко Е.П.**¹

¹*Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия*

²*Национально-исследовательский университет «Высшая школа экономики»,*

факультет химии, Москва, Россия

polina.dementeva3044@gmail.com

Как известно, диоксид олова является одним из наиболее востребованных оксидных материалов. Благодаря своим электрическим и оптическим свойствам, данный материал входит в состав прозрачных токопроводящих структур, которые используются в производстве жидкокристаллических дисплеев, фотодетекторов, солнечных элементов и т.п. Минимальное количество стадий синтеза наноматериала и простота процесса имеют большое значение при адаптации к промышленным масштабам. При этом в качестве Sn-содержащего реагента при синтезе SnO₂ зачастую применяют хлорид олова(II) или олова(IV), в результате чего продукт может содержать примесь хлорид-ионов. Использование же карбоксилатов, в частности ацетата олова позволяет значительно расширить спектр синтетических подходов при получении наноразмерного диоксида олова с заданными микроструктурными характеристиками. В связи с этим целью данной работы являлось изучение процесса синтеза нанодисперсного диоксида олова с применением в качестве предшественника ацетата олова(II).

На первом этапе был приготовлен раствор ацетата олова(II) в этиловом спирте, после чего к нему при перемешивании добавляли водный раствор гидрата аммиака, в результате чего наблюдалось выделение осадка. Далее полученная реакционная система подвергалась различным вариантам дополнительной обработки: в первом случае твёрдую фазу очищали от маточного раствора, а во втором – реакционную систему подвергали гидротермальной обработке с последующей очисткой полученного материала. Далее проводили сушку образцов при 100°C и при необходимости осуществляли дополнительную термообработку. Полученные материалы были изучены с применением комплекса физико-химических методов (синхронный термический и рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия).

[1] Stafeeva, Varvara S., et al. "Crystal structure and chemical bonding in tin (II) acetate." Polyhedron 26.18 (2007): 5365-5369.

[2] Agashe, Chitra, Rohini C. Aiyer, and Anil Garaje. "High-yield synthesis of nanocrystalline tin dioxide by thermal decomposition for use in gas sensors." International Journal of Applied Ceramic Technology 5.2 (2008): 181-187.

Синтез однопалубных комплексов лютеция с тетра- и окта- замещенными пропинилоксиметилфенокси- фталоцианиновыми лигандами

Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
demon_ерz@mail.ru*

Одним из важных направлений науки в настоящий момент времени является получение материалов с прогнозируемыми прикладными свойствами и непосредственное применение их на практике [1]. В связи с этим особый интерес привлекли к себе соединения, структура которых может подстраиваться под ту или иную задачу, посредством, к примеру, модификации структуры введением подходящих заместителей, атомов или групп атомов, конъюгирования, функционализации на различного рода подложках и т.д.

Макрогетероциклические структуры – порфирины, порфиразины, фталоцианины и их производные, собрав весь спектр преимуществ, являются одними из наиболее перспективных для изучения соединений для описываемых целей [2]. Возможность введения практически любого функционального фрагмента или группы в качестве заместителей в различных положениях макрокольца, доступность координационного центра молекулы к введению за редким исключением всех известных атомов металлов, наличие интенсивного регулируемого светопоглощения в видимой области – лишь неполный перечень основополагающих факторов, привлекающих всё большее и большее внимание учёных и исследователей [3].

В настоящей работе были получены однопалубные комплексы лютеция с тетра- и окта- замещенными с пропинилоксиметилфенокси- фталоцианиновыми лигандами. Показано, что наиболее эффективным подходом для получения данных однопалубных структур с данным периферическим окружением является жидкофазный синтез. Определены особенности очистки полученных в работе комплексов, связанных со спецификой их структуры. Также, в работе были получены водорастворимые аналоги соединений посредством проведения клик-реакции по ацетиленильным группам с дальнейшей кватернизацией образующихся триазольных фрагментов. Для синтезированных пропинилоксиметилфенокси-замещенных фталоцианинатов лютеция были изучены спектральные и фотофизические характеристики, а также проведен их сравнительный анализ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда,
проект №22-73-10158.*

[1] Goodwin A.L. Opportunities and challenges in understanding complex functional materials – Nature Communications, 2019, 10, 4461.

[2] Basova T.V. et.al. Tetrapyrrole Macroheterocyclic Compounds. Structure–Property Relationships. – Journal of Structural Chemistry, 2023, 64, 766.

[3] Koifman O.I. et.al. Macroheterocyclic Compounds - a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices – Macroheterocycles, 2020, 13, 311.

Дипропионилметанаты Cu^{2+} и Pd^{2+} : синтез, особенности строения и термических свойств

Жежера М. ^{1,2}, **Сухих А.С.** ¹, **Викулова Е.С.** ¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

m.zhezhera@g.nsu.ru

Широко используемым классом летучих соединений (прекурсоров) для процессов химического газофазного осаждения (MOCVD) функциональных тонких плёнок являются β -дикетонаты металлов $M(L)_n$, $L = R_1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CR}_2$. Большой интерес для процессов MOCVD представляют легкоплавкие соединения: с жидкими прекурсорами удобнее работать, потому что проще воспроизводить нужную скорость парообразования (отсутствует необходимость четкого контроля размера кристаллитов). С целью расширения ряда таких соединений, нами синтезированы и исследованы дипропионилметанаты (3,5-гептандионаты, hd^+ , $R_1 = R_2 = \text{Et}$) переходных металлов $M(L)_2$ на примере комплексов Cu^{2+} и Pd^{2+} . В литературе имеются данные о комплексах этих металлов с β -дикетонатными лигандами, содержащими $R_1 = R_2 = \text{Me}$ и $R_1 = R_2 = {}^t\text{Bu}$, тогда как $M(hd)_2$ не были изучены.

Синтез комплексов проводили по реакциям свежеосажденного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с соответствующим β -дикетоном Hhd или $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ с Hhd в щелочной среде. Продукты очищали перекристаллизацией из хлороформа и вакуумной сублимацией, характеризовали методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Методом РСА определены структуры обоих комплексов при комнатной и более низких температурах. Окружение металлоцентров типично для молекул $M(L)_2$. Особенностью комплексов с $L = hd$ является наличие двух структурных превращений при температурах от 255 К до 150 К. Установлено, что переходы обусловлены изменением конформации (упорядочением) Et заместителей. Для соединения меди показано, что при структурных переходах скачкообразно уменьшается объем элементарной ячейки (на 5.3 Å³ при первом скачке и на 9.4 Å³ при втором).

Термические свойства комплексов исследовали визуальным методом (столик Кофлера), с помощью ТГА (атмосфера He, открытый Al_2O_3 тигель) и ДСК (закрытый Al тигель). На основании данных ДСК, определены температуры и величины энталпии и энтропии фазовых переходов. Установлено, что замена Me заместителей в лиганде комплекса $M(L)_2$ на Et приводит к уменьшению $T_{\text{пл}}$ (~20° и 80° для $M = \text{Pd}$ и Cu , соответственно) и повышению летучести. Эффект дальнейшей замены Et на ${}^t\text{Bu}$ более вариативен: в случае $M = \text{Cu}$, $T_{\text{пл}}$ немножко понижается (~10°), тогда как для $M = \text{Pd}$ – существенно увеличивается (~70°).

Расширение библиотеки летучих соединений, определение закономерностей влияния заместителей в лигандах и металлоцентра на строения и свойства, полезно для эффективного подбора исходных прекурсоров под конкретные параметры процессов MOCVD и разработки моделей прогнозирования характеристик новых соединений.

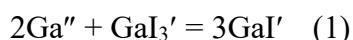
Равновесия с участием паров галогенидов галлия в системах Ga – Hal (HAL = Cl, I) по данным *in situ*-высокотемпературной спектрофотометрии

Завалиев В.Ю., Некрылов И.Н., Косяков А.В., Завражнов А.Ю.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
zavalyev_vlad@bk.ru

Равновесия с участием галогенидов галлия могут использоваться для задач химического газового транспорта – как в его классической реализации, связанной с кристаллизацией требуемого вещества из газовой фазы, так и в варианте селективного транспорта, в котором регулируется фазовый или нестехиометрический состав твердого тела без его перекристаллизации [1]. В настоящей работе анализируются полученные *in situ* при температурах от 200 до 900 °C UV- и vis-спектры поглощения (200 – 800 нм) паров хлоридов и иодидов галлия, участвующих в различных гомогенных и гетерогенных равновесиях в системах Ga – Cl и Ga – I. Эксперимент осуществлялся на спектрофотометрической установке, смонтированной на базе монохроматора МДР-41. Равновесие организовывалось в цельных герметичных кюветах из кварцевого стекла КУ-1, которые в эксперименте размещались в трубчатой электропечи, снабженной сквозными окнами для прохождения света. В ходе анализа полученных спектров получены основные абсорбционные характеристики для различных молекулярных форм галогенидов галлия.

Эти результаты уже были частично представлены в работе [2] для системы Ga – I, а в настоящем исследовании они уточняются. Кроме того, в настоящем исследовании значительное внимание уделяется анализу стационарных состояний, возникающих при реализации гетерогенных равновесий в неизотермических условиях (например, когда в различных частях кюветы, находящихся при различной температуре, реализуется равновесие (1), для которого Ga^{''} отвечает галлию, входящему в состав различных галлий-содержащих конденсированных фаз, а GaI₃' и GaI₃ – компоненты паровой фазы).



На примере равновесия (1) анализируются также результаты экспериментальной проверки условия стационарности (2), выведенного для неизотермических газотранспортных систем.

$$K_P^\#(T_2, x_2) = K_P^\#(T_1, x_1) \quad (2).$$

В (2) $K_P^\#(T_i, x_i)$ – величина, близкая по форме записи к константе гетерогенного равновесия, связывающая парциальные давления паров (1),

$$K_P^\#(T_i, x_i) = \frac{p_{\text{Gal}}^3}{p_{\text{Gal}_3}}, \quad (3)$$

где T_i – температуры разных зон, а x_i – составы Ga-содержащей конденсированной фазы.

- [1] Наумов А.В., Завражнов А.Ю [и др.] Селективный химический транспорт как метод управления составом нестехиометрических сульфидов индия – Неорг. Материалы – 2007, Т.43, №11, С. 1303-1315.
[2] Завражнов А.Ю, Косяков А.В. [и др.] Высокотемпературная *in situ* спектрофотометрия пара как статический вариант тензиметрического метода – Конденсированные среды и межфазные границы 2015. – Т. 17, № 4, С. 417-436.

Синтез и свойства конъюгатов мезо-арилпорфиринов, координирующих Zn (II), с ингибитором EGFR как перспективных агентов для ФДТ

Захаров Н.С., Бортневская Ю.С., Ширяев Н.А., Брагина Н.А., Жданова К.А.

МИРЭА – Российский технологический университет
nikita_zakharov_0_0@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – новый и развивающийся метод лечения злокачественных новообразований, основанный на накоплении фотосенсибилизатора (ФС) в опухолевых клетках и последующем их повреждении в результате фотохимических реакций. ФДТ сочетает в себе три компонента: фотосенсибилизатор, свет и кислород, взаимодействие которых приводит к разрушению опухолевых клеток сосудистой сети, вызывают воспалительные и иммунные реакции. В качестве ФС хорошо зарекомендовали себя функционализированные мезо-арилпорфирины благодаря их фотофизическим свойствам и низкой токсичности. В качестве агентов для ФДТ так же могут быть использованы и комплексы порфиринов с металлами. Хелатирование иона цинка (II) в ядро порфирина изменяет его фотофизические свойства, повышая фототерапевтическую активность.

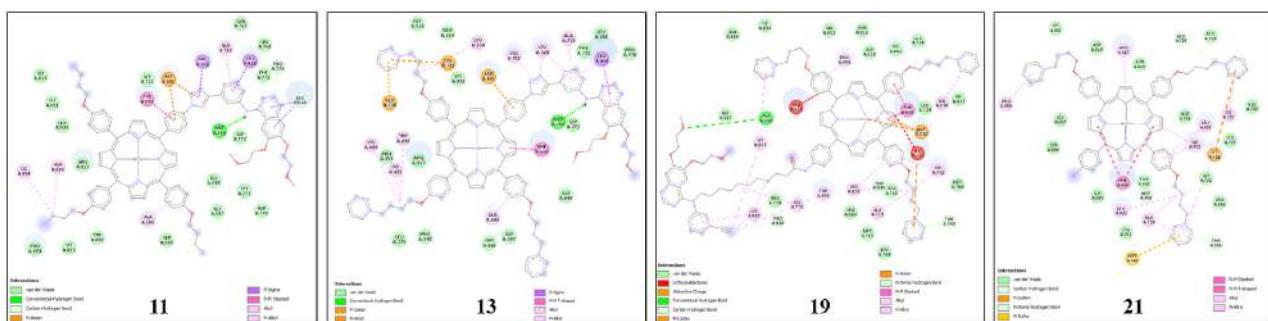


Рис. 1. Взаимодействие конъюгатов **11**, **13**, **19** и соединения сравнения **21** с активной конформацией белка EGFR [PDB ID: 1M17]

В работе [1] был синтезирован и охарактеризован ряд конъюгатов мезо-арилпорфиринов, координирующих Zn (II), с ингибитором рецепторов эпидерmalного фактора роста (EGFR) – Эрлотинибом. Благодаря алгоритмам молекулярного докинга установлены энергия связывания и механизм взаимодействия лигандов и белка-мишени EGFR (рис. 1). Биологические исследования показали, что конъюгат **13** демонстрирует наибольшую светоиндуцируемую цитотоксичность к клеткам с различной экспрессией EGFR. По результатам проведенных исследований *in vitro* и *in silico* можно сделать вывод, что конъюгат **13**, координирующий ион Zn (II), является перспективным агентом для применения в ФДТ опухолевых заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда (грант №22-73-10176)

[1] Bortnevskaia Y. S. [и др.]. Synthesis and Biological Properties of EGFR-Targeted Photosensitizer Based on Cationic Porphyrin // Pharmaceutics. 2023. № 4 (15).

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства фталоцианинов с d- и f-металлами, содержащих на периферии азохромофоры с кумилфеноксильными группами

Казарян К.Ю.¹, Тихомирова Т.В.¹, Вашурин А.С.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнаков

kristina@kazaryan.su

Комплексы фталоцианинов с металлами известны как соединения с перспективными свойствами, такими как высокая химическая и термическая стабильность, а также уникальные оптические и фотохимические свойства. Природа центрального иона металла и заместителей является инструментом тонкой настройки физико-химических характеристик соединений. Введение азофеноксильных групп позволяет расширить диапазон светопоглощения данных соединений и снизить склонность к агрегации, что облегчить выделение и очистку синтезированных комплексов.

В представленной работе показаны результаты по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов фталоцианинов с магнием, цинком и эрбием, в которых в качестве заместителя представлен азохромофор.

Наиболее эффективным является нитрильный метод. На первом этапе работы с привлечением реакции азотирования анилина или дигроманилина были получены соответствующие соли диазония, которые использовались в реакции азосочетания с 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенолом. Далее полученные красители-фенолы применились в качестве нуклеофила во взаимодействии с 3/4-нитрофталонитрилом. Полученные замещенные фталонитрилы были выделены и очищены с привлечением колоночной хроматографии.

Получение всех металлокомплексов проводили кипячением полученных фталонитрилов с ацетатом магния, цинка или эрбия в i-амиловом спирте в присутствии ДБУ. В случае синтеза с редкоземельными элементами была получена смесь фталоцианинов, содержащая однопалубный и двухпалубный комплексы.

Все синтезированные соединения были выделены и очищены с помощью колоночной хроматографии.

Идентичность всех полученных соединений охарактеризована данными ЯМР ¹Н, ИК-спектроскопии, MALDI TOF спектрометрии и элементного анализа.

Исследованы люминесцентные и спектральные свойства металлокомплексов фталоцианинов в различных органических растворителях. Показано влияние заместителя, метала-комплексообразователя и органического растворителя на положение полос поглощения и характер спектра. Установлено, что положение Q-полосы для периферически замещенных комплексов гипсохромно смещены относительно соответствующих непериферически замещенных фталоцианинов.

Сравнение характеристик кобальт(II)-металлоорганических каркасных структур, полученных методом прямого смешения и сольвотермическим методом

Карасева А.А.¹, Диалло А.¹, Филиппов Д.В.¹, Вашиурин А.С.^{1,2}

¹ИГХТУ, Иваново, Россия

²ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

nk123987@mail.ru

Цеолитные имидазолатные каркасы (ZIF), как подкласс металлоорганических каркасов (MOF), представляют собой высокопористые кристаллы со структурой цеолитного типа, построенные ионами металлов и имидазолатными лигандами [1]. В ходе настоящей работы определен качественный состав, структура и морфология (рис.1) образцов Co-ZIF, синтезированных методом прямого смешения (материал 1) и сольвотермическим методом (материал 2). Найдены параметры пористой структуры синтезированных материалов.

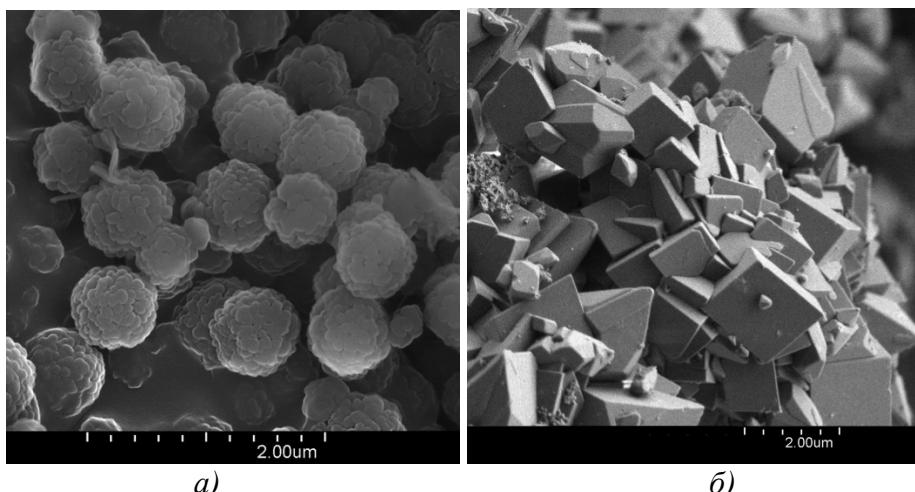


Рис. 1. СЭМ изображение ZIF (а – материал 1, б – материал 2)

Сравнительный анализ характеристик высокопористых каркасных структур показал, что частицы материала 1 имеют сферическую структуру, а частицы материала 2 – кубическую. Образцы представляют собой микрогетерогенные материалы со средним размером частиц от 0.5 до 2 мкм, при этом частицы агрегированы в кластеры. Площадь удельной поверхности составила 623 м²/г для материала 1 и 1158 м²/г материала 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10158)

[1] Kong X-J., Li J-R. // An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering – Engineering, 2021. – Т.7, №8. – 1115-1139 С.

Определение состава и структуры нового соединения европия(III) и глицина

Козлова А.А., Теплоногова М.А.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
fisa310767@mail.ru

Большие радиусы и высокие координационные числа катионов РЗЭ (6-9) позволяют синтезировать на их основе координационные соединения с огромным разнообразием структур, в том числе моно- и полиядерные разнолигандные моно-, би- и тридентатные комплексы. Особый интерес представляют соединения РЗЭ с аминокислотами, которые потенциально являются биоактивными. Нами было установлено, что оксиды РЗЭ – относительно инертные в обычных условиях – способны растворяться в водных растворах глицина, что и послужило отправной точкой данного исследования.

Целью работы стало определение состава и структуры нового гидроксоглицината европия, полученного в результате взаимодействия оксида европия с раствором глицина.

Синтез гидроксоглицина осуществляли в ходе гидротермальной обработки порошка оксида европия(III) в водных растворах глицина с концентрацией 0,2-1,0 М. Температура гидротермальной обработки составляла 120 °C, продолжительность выдержки – 24 ч. Продукт реакции промывали в центрифуге дистиллированной водой и высушивали при 50 °C.

По данным порошковой рентгеновской дифракции, в результате реакции с 0,2 М раствором глицина был получен однофазный продукт с неизвестной кристаллической структурой. Присутствие на дифрактограмме кратных рефлексов указывает на высокую вероятность наличия в его структуре слоев, схожих с присутствующими в составе слоистых гидроксидов РЗЭ. В результате индицирования дифрактограммы определена вероятная пространственная группа – $Pca2_1$, методом Ле Бейля определены параметры элементарной ячейки ($a = 12.946 \text{ \AA}$, $b = 7.362 \text{ \AA}$, $c = 10.562 \text{ \AA}$) синтезированного соединения. ИК-спектр полученного соединения содержит полосы колебаний глицина ($500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$), карбонат-анионов (1520 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , $670\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$), кристаллизационной воды ($\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$) и связи REE-O ($\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$). По данным CHN-анализа, массовые содержания углерода, водорода и азота составляют 5,4 %, 2,5 % и 2,4 %, соответственно. Завышенное относительно состава глицина содержание водорода и углерода в полученном соединении указывает на присутствие в его составе карбонатных и гидроксильных групп. По данным термогравиметрического анализа (ТГА), полученное соединение разлагается за три стадии. На первой стадии при температуре около 110 °C происходит удаление кристаллизационной воды. Вторая и третья стадии (220 °C и 660 °C) относятся к разложению глицината и, вероятно, удалению карбонатных и гидроксильных групп. На основе полученных данных был предложен состав нового соединения: $\text{Eu}_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})_{0,8}(\text{OH})_5(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$. По данным растровой электронной микроскопии, частицы полученного соединения имеют морфологию пластинок с латеральными размерами $\sim 2 \text{ мкм}$ и толщиной около 100 нм. Данная морфология также является характерной для частиц слоистых гидроксидов.

Галогенные связи в аддуктах изоцианидных комплексов платины(II) с молекулярным иодом

Комова П.В., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st106277@student.spbu.ru

Супрамолекулярная химия – быстро развивающаяся дисциплина, изучающая химические системы, образованные из молекул, которые связаны между собой нековалентными взаимодействиями. В качестве таких взаимодействий могут выступать галогенные связи – вид нековалентных взаимодействий между атомами галогенов и атомами других элементов, в которых атом галогена является акцептором электронной плотности.

В недавних исследованиях нашей лаборатории комплексы палладия(II) и платины(II) с галогензамещенными фенилизоцианидами $[MX^1_2(CNC_6H_4-4-X)_2L]$ ($M = Pd, Pt; X^{1,2} = Cl, Br, I$) предложены как новый класс металлоорганических синтонов для кристаллохимического дизайна с участием галогенных связей [1], [2]. В представленной работе изучены аддукты *транс*- $[PtI_2(CNC_6H_4-Cl-4)_2] \cdot I_2$ и *транс*- $[PdI_2(CNC_6H_4-Cl-4)_2] \cdot I_2$, полученные совместной кристаллизацией раствора соответствующего комплекса и I_2 (молярное соотношение 1:1, 20–25 °C). Методом PCA установлено, что аддукты изоструктурны, и в них присутствуют сокращенные контакты между одним из атомов иода молекулы I_2 и координированным иодидным лигандом (рис. 1). В обоих случаях контакт $I-I \cdots I-M$ составляет 87% от удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса иода согласно Бонди, а угол $\angle I-I \cdots I$ (около 172°) близок к 180°. Наблюдаемые геометрические параметры согласуются с критериями ИЮПАК для идентификации галогенной связи, что позволило нам определить обнаруженные сокращенные контакты $I-I \cdots I-M$ как галогенные связи, в которых молекулярный иод выступает в качестве донора нековалентного взаимодействия. Таким образом, в кристалле молекула иода выступает бифункциональным донором галогенной связи, а молекула комплекса — бифункциональным акцептором нековалентного взаимодействия, что приводит к формированию непрерывной цепочечной структуры.

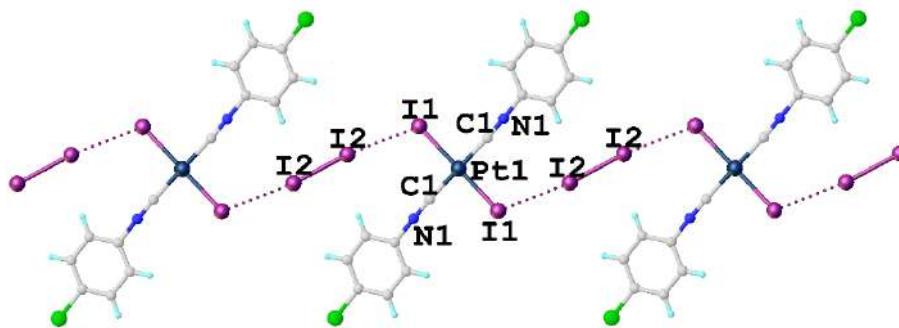


Рис. 1. Структура аддукта *транс*- $[PtI_2(CNC_6H_4-Cl-4)_2] \cdot I_2$ по данным PCA. Пунктиром обозначена галогенная связь.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (21-73-10083).

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Kinzhakov, M.A., Kashina, M. V., et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 12785

[2] Kashina, M.V., Kinzhakov, M. A., et al. Chem. Asian J., 2019, 14, 3915

Исследование взаимодействия сульфонил-клозо-декаборатного аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ с нитрилами

Манцирева В.А.², Голубев А.В.¹, Жижин К.Ю.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
mantsireva@icloud.com

На данный момент кластерные анионы бора и их производные находят все большее применение [1–3]. Они используются для создания полимеров, нанокомпозитов, ионных жидкких кристаллов, лекарственных препаратов. Расширение разнообразия соединений может быть достигнуто путём введения функциональных групп в клозо-боратный кластер. На данный момент разработано большое число способов модификации кластерных анионов бора, которые позволяют ввести как один заместитель, так и полностью заместить атомы водорода в борном остове. Однако очень часто реагенты, используемые для введения заместителей, могут вступать в нежелательные реакции с уже введенными функциональными группами.

В настоящей работе представлен метод получения новых иминиевых производных сульфонил-клозо-декаборатного аниона в виде тетрабутиламмониевых солей ($\text{Bu}_4\text{N}^+[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]^-$) ($\text{R} = -\text{CH}_3$ (1), $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2), $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (3), $-\text{Ph}$ (4), $-\text{PhCH}_3$ (5)) путем взаимодействия исходного SH-производного $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ с различными нитрилами (CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, PhCN , CH_3PhCN) в присутствии трифтормуксусной кислоты. Иминиевая группа в подобных соединениях может рассматриваться как защитная для сульфониевой группы, и ее введение позволит проводить дальнейшую модификацию кластера. При этом иминиевая группа может быть легко снята в присутствии основания.

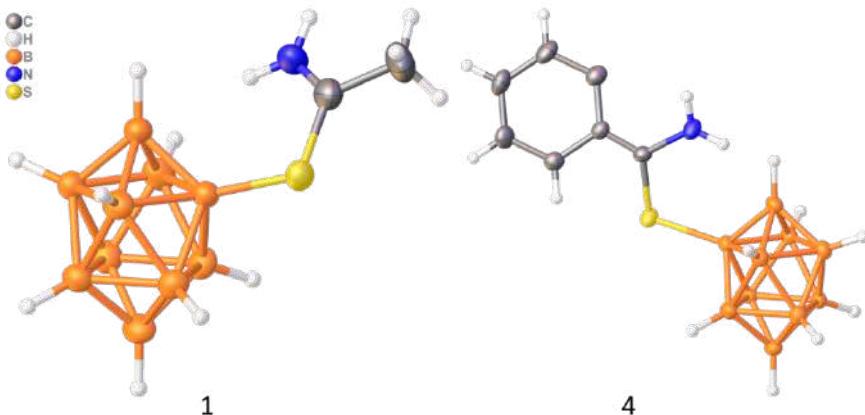


Рис.1. Строение анионов 1 и 4 по данным РСА монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00082).

[1] Dash B.P., Satapathy R., Maguire J.A. et al. // New J. Chem. 2011. V. 35. № 10. P. 1955.

[2] Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 5. P. 2333.

[3] Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1537.

Синтетические вариации для формирования биологически активных комплексов Co(II) с гетероциклическими лигандами

Мельникова Е.А.^{1,2}, **Кошенская К.А.**², **Беккер О.Б.**³, **Еременко И.Л.**², **Луценко И.А.**².

¹ Российский Технологический Университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

³ Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва

melnikova.tai@mail.ru

В последнее время активно ведутся работы по исследованию эффективности координационных соединений металлов в качестве биологически активных молекул с новым механизмом действия для решения проблемы формирования микроорганизмами различных видов резистентности. Особый интерес представляют комплексы на основе биогенных металлов, таких как кобальт, железо, медь, цинк, никель и другие.

Комплексообразователем выступал кобальт – незаменимый микроэлемент, входящий в состав витамина B12 (кобаламин), он также необходим для формирования эритроцитов, укрепляет иммунную систему и стимулирует активность лейкоцитов для предотвращения инфекций. В качестве фармацевтической молекулы были выбраны гетероциклические карбоновые кислоты – фуран / тиофен / пиррол-2-карбоновые, которые являются основой таких препаратов как фуразолидон, цефалотин, аторвастатин. Для усиления биологической активности использовался неокуприон (неос) в качестве N-донорного лиганда.

Целью данного исследования являлась разработка способов получения координационных соединений кобальта(II) с фуран (Hfur) / тиофен (Htio) / пиррол (Hpir) - 2-карбоновыми кислотами и неокуприоном, определение структуры, физико-химических свойств и биологической активности.

Методом медленной диффузии были получены моноядерные комплексы $[\text{Co}(\text{L})_2\text{neoc}]$, где $\text{L} = \text{fur}$ (1), tio (2), pir (3) (рис. 1). Все соединения были выделены в виде монокристаллов, их строение расшифровано методом рентгеноструктурного анализа, чистота подтверждена РФА и данными элементного анализа.

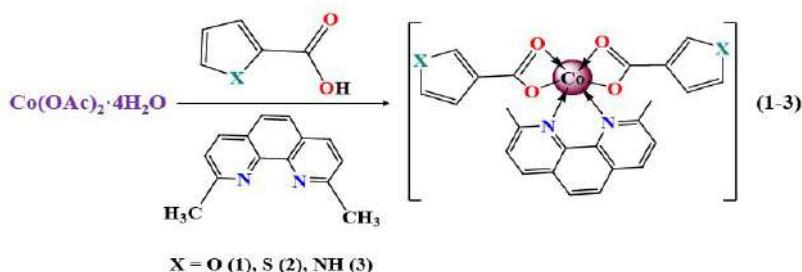


Рис. 1. Синтез соединений 1-3.

Биологическая активность комплексов 1-3 была протестирована *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis* и раковой тестовой линии SCOSV3.

Спектральные и термические свойства димерного циклометаллированного комплекса иридия(III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом в растворе и твердой фазе

Ныхрикова Е.В.^{1,2}, Калле П.¹, Киселева М.А.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

nihrikova.kate@yandex.ru

Октаэдрические комплексы иридия(III) обладают уникальными свойствами, благодаря чему вос требованы в оптоэлектронике и других высокотехнологичных областях. Циклометаллирование лиган дов, протекающее на первой стадии синтеза комплексов, может вызывать сильные стерические напряжения в окружении иона иридия, которое может приводить к неоктаэдрическим хлоридным комплексам. В силу своего строения такие комплексы представляют собой не просто половинки димеров, а обладают качественно иными свойствами, например, высокой лабильностью, что может быть интересно в катализе.

В работе изучено мономер-димерное равновесие *бис*-циклометаллированного комплекса иридия(III) на основе 1,2-дифенилфенантроимидазола в растворе (рис. 1) и проанализировано превращение димера в мономер в твердой фазе. С использованием спектроскопии ЯМР ¹H раствора комплекса в бензоле при разных температурах оценены термодинамические параметры равновесия (рис.1). При изучении поведения димера в твердой фазе с помощью РФА при разных температурах, было показано, что при нагревании в диапазоне температур от 150 до 495 K происходит необратимое превращение желтого димера в оранжевый мономер (рис. 2).

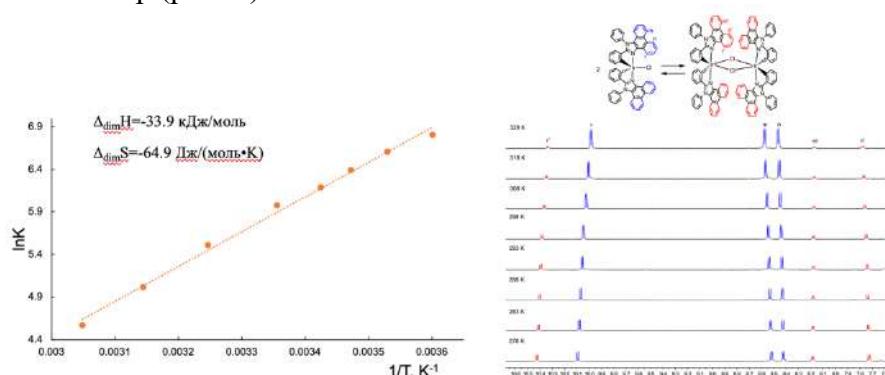


Рис. 1. Термодинамические характеристики мономер-димерного равновесия и спектры ¹H ЯМР в C₆D₆ при разных температурах.

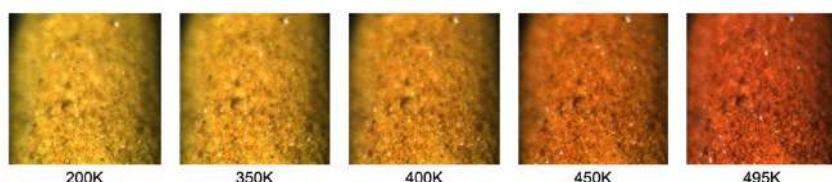


Рис. 2. Изменение цвета порошка димера при нагревании: разложение димера и образование мономера.

Комплексные соединения кадмия с полидентатными тиолигандами на базе сульфанил-клозо-декаборатного аниона

Попович С.З.¹, Кубасов А.С.²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

stepan.popovich.2808@gmail.com

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) представляют собой уникальный пример гомоядерных неметаллических кластеров, характеризующихся повышенной стабильностью и способных к защемлению атомов водорода различными функциональными группами. Эти ароматические неорганические 3D-каркасы могут представлять интерес как платформы для дальнейшей модификации; например, клозо-гидридоброты с экзополиэдрическими оксониевыми заместителями могут реагировать с нуклеофильными реагентами с образованием соединений с боковыми функциональными группами [1]. Нитрилиевые производные клозо-боратных анионов способны присоединять спирты и амины [2]. Производные клозо-гидридобротов находят свое применение в ^{10}B -нейтронозахватной терапии, получении электролитов, МОФов, энергоемких веществ и т. д.

В настоящей работе представлены методы получения полидентатных тиолигандов алкилированием аниона $[2-B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$ (2-хлорэтиловым) эфиром или бис[2-(2-хлорэтокси)этиловым] эфиром в соотношении 1:2 и последующим снятием пропионитрильной группы основанием. В результате соответственно образуются сульфониевые производные $[B_{10}H_9S(CH_2)_2O(CH_2)_2SB_{10}H_9]^{4-}$ (L1) и $[B_{10}H_9S(CH_2)_2(O(CH_2)_2)_3SB_{10}H_9]^{4-}$ (L2). В дальнейшем были исследованы реакции комплексообразования полученных анионов с кадмием в присутствии различных азогетероциклических лигандов (bipy, phen). Структура аниона в комплексной соли $(Bu_4N)_2[CdLPhen]$ приведена на рисунке 1.

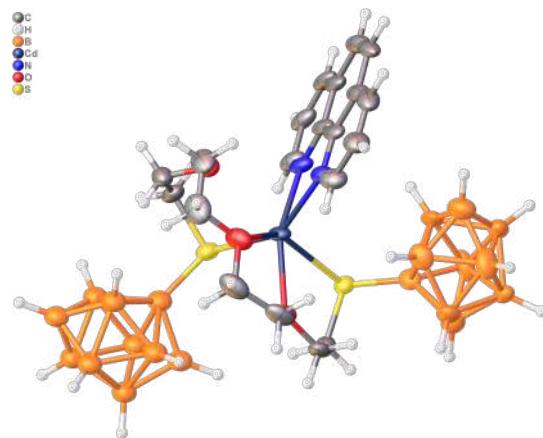


Рис 1. Строение комплексного аниона $[CdLPhen]^{2-}$ по данным РСА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН*

[1] Semioshkin, A.A.; Sivaev, I.B.; Bregadze, V.I.. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **2008**, 11, 977–992

[2] Nelyubin, A.V.; Selivanov, N.A.; Bykov, A.Y.; Klyukin, I.N.; Novikov, A.S.; Zhdanov, A.P.; Karpechenko, N.Y.; Grigoriev, M.S.; Zhizhin, K.Y.; Kuznetsov, N.T. Drug Design. Int. J. Mol. Sci. 2021, 22, 13391.

Сравнительная характеристика нитропруссидных комплексов кобальта, кальция, натрия относительно тромбов курицы

Портнова Д.А.

ИТХТ им. М.В Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, РФ
dportnova400@gmail.com

Данная работа является исследованием влияния комплексов на тромбообразование у куриц, с дальнейшем использованием данного вещества для людей против тромбоза. С целью предотвращения возникновения деменции. Соединения $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ (1), $\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ (2) были синтезированы в водных растворах из соответствующих солей кобальта(II), кальция(II) и нитропруссида натрия, взятых в мольном соотношении $\text{Co}, \text{Ca} : [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] = 1:1$.

Целью работы является синтезирование нитропруссидных комплексов, с целью дальнейшего изучения на цитотоксичность против тромбоза. Прочность ионной связи гораздо выше донорно-акцепторного взаимодействия, поэтому ионная связь между внешней и внутренней сферой должна быть прочнее. Чем больше электроотрицательность, тем крепче ионная связь, следовательно, стабильнее комплекс. Токсичность у вещества будет ниже. Электроотрицательность $\text{Co} = 1,9$ в то время как у $\text{Na} = 0,9$, $\text{Ca} = 1$ [1]

Диаметр стакана, в котором были сделаны замеры 5 см-эталон, поэтому размеры изменения клеток, будут высчитываться как доля от этого числа и измеряться в 3 положениях: верхние, поперечное, нижние. Плотность стенок клеток может изменяться, т.к меняются электрические слои частиц, т.е проводимость оболочки велика по сравнению с проводимостью частицы и что ее толщина мала по сравнению с радиусом частицы[2]. Сравнения данных будет производиться по данным первоначального тромба: верхние: 0,05 см, поперечное: 0,04 см, нижние: 0,03 см. Все тромбы были взяты из куриного бедра. Здоровые вены не истекают, т.к. стенки сосудов эластичные. Ширина крыла 3 см-эталон, поэтому диаметр сосуда, высчитывается как доля от этого числа: $3 * 0,12 = 0,36$ см [3]. Средние соли комплексов не влияют на изменение тромба.

(Таблица 1)

[1] Кисилёв.Ю.М. Химия координационных соединений – научная литература, 2014

[2] Робертсон.Л.П Диэлектрическое поведение коллоидных частиц с двойным электрическим слоем – научная литература, 1932

[3] Корчемкин.В.Н. Сравнительная характеристика клеток красной крови эмбрионов кур на 5, 10, 15, 20 сутки инкубации – научная литература, 2021

Таблица 1

Вещество:	Время, мин:	Положения, см:										Средние изменения толщины тромба, см	Выход:										
		2	10	30	60	360	720	1440															
Верхние положение через: 2,10,30,60 мин																							
Co[Fe(CN) ₅ (NO)]	0,09	0,05	0,05	0,05	1,04	0,05	0,04	0,085	1,035	0,03	0,04	0,05	0,06	0,065	0,07	0,09	1	1,005	0,06	0,07	0,08	Верхние положение через: 360,720,1440 мин	Верхние положение через: 360,720,1440 мин
Ca[Fe(CN) ₅ (NO)]	0,4	0,5	0,55	0,65	0,35	0,3	0,25	0,2	0,4	0,5	0,6	0,25	0,2	0,15	0,12	0,1	0,5	0,4	0,3	0,7	0,5	Верхние положение: 0,06 см	Утолщение стенок, следствительно, снижение давления: 0,2 см
Na ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]	0,08	0,06	0,05	0,05	1,03	0,04	0,04	0,085	1,035	0,03	0,04	0,05	0,07	0,065	0,07	0,09	1	1,005	0,06	0,07	0,08	Примерно, также изменение: 0,17	Поперечное сужение: 0,4 см

Синтез и исследование биораспределения *in vivo* агентов для БНЗТ на основе 4-йодо-L-фенилаланина и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Рябчикова М.Н.¹, Нелюбин А.В.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹НИУ ВШЭ, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия
ryabchikovaarita@gmail.com

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) является одним из перспективных методов лечения онкологических заболеваний, данный подход основан на введении в тело пациента борсодержащего препарата и последующего радиоактивного распада изотопа бора-10 при облучении потоком тепловых нейтронов. Для успешного планирования и проведения терапии необходимо определение концентрации бора в опухоли. Рентгеновская компьютерная томография (КТ) является простым и удобным методом для прижизненного скрининга биораспределения соединений, содержащих рентгеноконтрастную метку (йод, гадолиний, золото или др.). Введение в состав борсодержащих препаратов атомов йода позволило бы использовать КТ для количественной оценки содержания бора в тканях пациента, направляемого на БНЗТ.

В данной работе получены коньюгаты 4-йодо-L-фенилаланина и клозо-боратных анионов вида $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), и исследована принципиальная возможность использования данных соединений для БНЗТ и лучевой визуализации методом КТ *in vivo*.

Для получения целевых производных был использован известный подход [1], заключающийся в присоединении метилового эфира 4-йодо-L-фенилаланина к соответствующим нитрилиевым производным, и удалении защитной сложноэфирной группы.

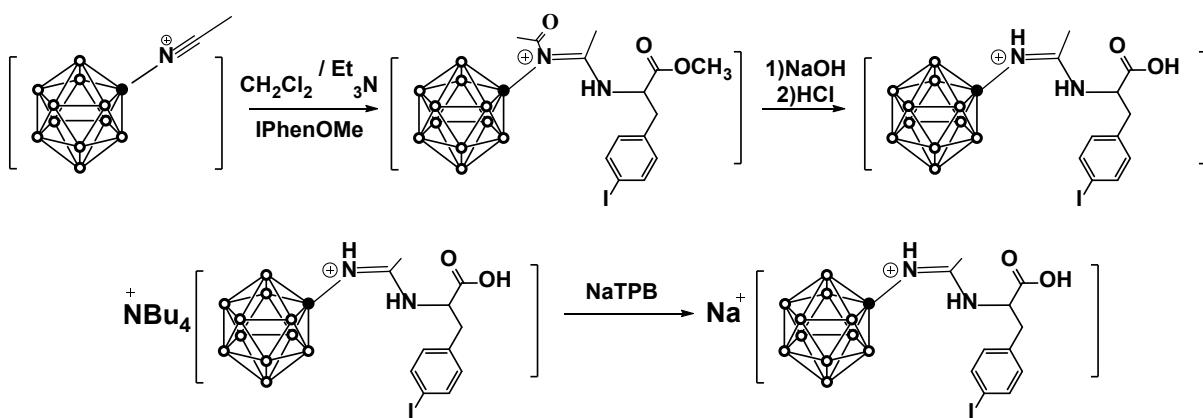


Рис. 1. Схема реакции получения производного клозо-додекаборатного аниона на основе 4-йодо-L-фенилаланина.

В ходе выполнения данной работы были синтезированы коньюгаты высших кластерных анионов бора с 4-йодо-фенилаланином. Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом современных методов физико-химического анализа. Для полученных соединений была изучена возможность визуализации распределения в организме методом КТ.

Nelyubin, A.V.; Selivanov, N.A.; Bykov, A.Y. et al. Int. J. Mol. Sci. 2021, 22, 13391.
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>

Полиядерные $3d$ - $4f$ гетерометаллические комплексы лантаноидов с кобальтом и лейцином, изолейцином, фенилаланином

Семешкина Д.Д.¹, Саварец А.Р.², Долженко В.Д.^{1,2}

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

semeshkina.d@gmail.com

Полиядерные $3d$ - $4f$ гетерометаллические комплексы представляют интерес в качестве потенциальных люминесцентных материалов, прекурсоров для получения смешанных оксидов, молекулярных магнетиков, красителей для биовизуализации. Для создания таких соединений используют широкий спектр лигандов, таких как карбоксилаты, диамины и основания Шиффа, но особое место в этом ряду отведено аминокислотам – классу природных молекул, содержащих как «жёсткий» донорный атом кислорода, имеющий сродство к $4f$ -иону, так и более «мягкий» донорный атом азота, имеющий сродство к $3d$ -иону.

Известно большое число подобных комплексов с медью и никелем, тогда как работы о комплексах с кобальтом встречаются весьма редко. В немногочисленных статьях исследователи сообщают о сложности синтеза полиядерных комплексов с кобальтом(II) и аминокислотами из-за склонности Co(II) к быстрому окислению в условиях синтеза.

В данной работе предложен новый постадийный подход к синтезу комплексов состава $[LnCo_6(AA)_{12}](X)_3$ (AA^- – ион аминокислоты, X^- – неорганический анион), каждая стадия которого характеризуется быстротой выполнения, предсказуемостью результатов и высоким выходом. Применение этого подхода и оптимизация условий синтеза позволила получить серии комплексов состава $[LnCo_6(AA)_{12}](X)_3$ ($Ln = La, Ce, Pr$; $AA = Leu, Ile, Phe$; $X^- = PF_6^-, Cl^-, BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^-$), охарактеризованные методами ЭСДО, ИК, РФА, РСА и ICP-MS. Кроме того, изучено влияние координационного окружения кобальта на его устойчивость к окислению на различных стадиях проведённых синтезов.

Новый водорастворимый фталоцианин с 32-мя карбоксилатными группами

Степанова М.П.¹, Бунин Д.А², Мартынов А.Г.², Горбунова Ю.Г^{2,3}, Цивадзе А.Ю.^{2,3}

¹НИУ ВШЭ, Москва, Россия

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

³ИОНХ РАН, Москва, Россия

mpstepanova@edu.hse.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) — современный способ борьбы с онкологическими заболеваниями и бактериальными инфекциями. В ходе ФДТ происходит генерация токсичных кислородсодержащих частиц, опосредованная возбуждением фотосенсибилизатора светом с подходящей энергией [1]. Среди фотосенсибилизаторов класс *фталоцианинов* выделяется высокими квантовыми выходами фотогенерации синглетного кислорода, высоким молярным поглощением света в области максимальной прозрачности тканей и относительной простотой функционализации. Однако, низкая растворимость в водных средах и склонность фталоцианинов к агрегации ухудшает их фотофизические свойства и как следствие, фотодинамическую активность.

В настоящей работе получен новый фталоцианинат цинка с шестнадцатью 3,5-дикарбоксифенокси-группами (в виде натриевой соли, Рис. 1). Такой «орнамент» из объемных заряженных заместителей является причиной хорошей растворимости в воде и препятствует агрегации этого фталоцианина в водном растворе.

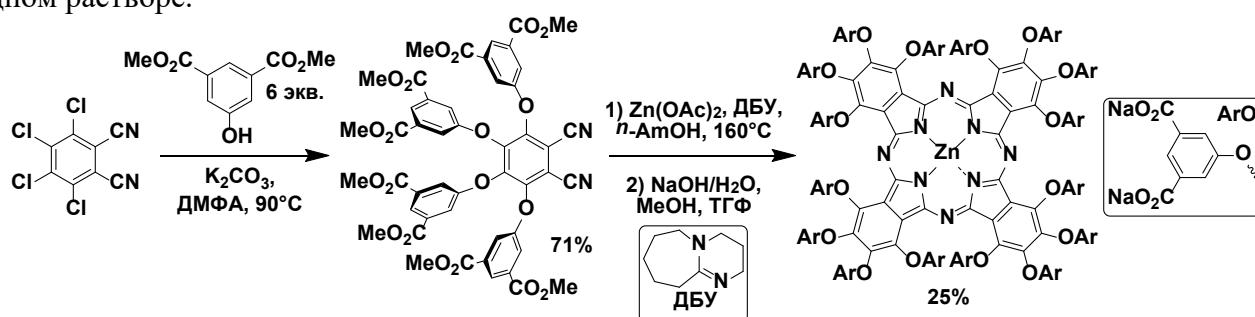


Рис. 1. Схема синтеза фталоцианина с 32-мя карбоксилатными группами.

Предшественник этого комплекса, тетра-(3,5-дикарбометоксифенокси)-фталонитрил, был получен с высоким выходом (71%) при помощи замещения атомов хлора в тетрахлорфталонитриле на гидроксиизофталат-анион (Рис. 1) в присутствии карбоната калия. Темплатная конденсация этого фталонитрила с ацетатом цинка в присутствии ДБУ и последующий щелочной гидролиз сложноэфирных групп привели к целевому фталоцианину с выходом 25% (Рис. 1).

Наша работа иллюстрирует стратегию получения фталоцианинов-фотосенсибилизаторов, чьи гидрофобные макроциклы заключены в каркас из заряженных заместителей. Применение этой стратегии позволит сохранить фотофизические свойства фталоцианинов при переходе к водным средам.

[1] Koifman O.I., et al. Macroheterocycles. 2022, 15, 207-302.

Синтез гликопорфиринов и их металлокомплексов

Сукорева С.М., Усанёв А.Ю., Чуракова П.А., Жданова К.А., Брагина Н.А.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва
s.sukoreva@yandex.ru

В настоящее время ведутся многочисленные исследования в области разработки новых подходов к лечению онкологических заболеваний. Для уменьшения побочных эффектов при лечении онкологии необходимо достигать селективности и низкого уровня токсичности лекарственных препаратов.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – развивающийся метод лечения, предназначенный для устранения пораженных тканей, таких как злокачественные опухоли, при котором облучение светом фотосенсибилизатора (ФС) приводит к образования синглетного кислорода и других активных форм кислорода (АФК). Основным преимуществом ФДТ по сравнению с другими подходами является хорошая переносимость ФС клетками без цитотоксического эффекта при отсутствии облучения светом.

Однако современные ФС, как правило, обладают недостаточной селективностью по отношению к опухолевым тканям. Создание конъюгированных молекул приводит к повышению селективности ФС. Среди подобных молекул представляют интерес гликоконъюгаты, обладающие повышенной гидрофильностью и биохимическим потенциалом для селективного распознавания и поглощения опухолевыми тканями. Перспективной мишенью для ФДТ является процесс метаболизма глюкозы в опухолевых клетках, поскольку они поглощают больше глюкозы, чем здоровые клетки [1].

Для подавления гликолиза и, как следствие, роста опухоли представляется возможным использовать 2-дезокси-D-глюкозу, которая является ингибитором фермента гексокиназы II, катализирующего превращение глюкозы в глюкозо-6-фосфат.

В данной работе разработан дизайн и предложен синтез ФС структурного типа А3В по методу Линдсея с использованием эфирата трёхфтористого бора и последующим окислением DDQ [2]. Далее был получен комплекс порфирина с Zn^{2+} , содержащий заряженные группы на периферии макроцикла, а также его конъюгат с молекулой 2-дезокси-D-глюкозы для достижения направленного действия ФДТ. В настоящее время ведутся физико-химические, фотохимические и биологические испытания целевых соединений.

Работа поддержана Российской Научным Фондом (проект №22-73-10176)

- [1] Warburg O. (1956) On the origin of cancer cells, *Science*, **123**, 309-314, doi: 10.1126/science.123.3191.309
- [2] Zhdanova K.A., Ivantsova A.V., Vyalba F.Y., Usachev M.N., Gradova M.A., Gradov O.V., Karpechenko N.Y., Bragina N.A. Design of A3B-Porphyrin Conjugates with Terpyridine as Potential Theranostic Agents: Synthesis, Complexation with Fe(III), Gd(III), and Photodynamic Activity, *Pharmaceutics* **2023**, 15(1), 269, doi: 10.3390/pharmaceutics15010269

Изучение процесса получения коньюгатов клозо-додекаборатного аниона с аминокислотами гидролизом их сложных эфиров

Сычёв А.¹, Нелиубин А.В.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹НИУ ВШЭ, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия
asychev@edu.hse.ru

Клозо-боратные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=10, 12$) являются одними из наиболее интересных представителей кластерных структур бора. Главная область применения этих соединений состоит в получении биологически активных производных, используемых в качестве агентов для бор-нейтронной захватной терапии (БНЗТ), которая является одним из перспективных методов лечения онкологических заболеваний. Данный подход основан на введении в тело пациента борсодержащего препарата и последующего радиоактивного распада изотопа бора-10 при облучении потоком тепловых нейtronов.

Как средство доставки препарата в опухолевые клетки используются протеиногенные аминокислоты. Для успешного проведения терапии необходимо подтверждение селективности накопления вещества в опухоли, что достигается методами прижизненной визуализации (КТ, ПЭТ, ОФЭКТ). Для применения амидинов на основе аминокислот в ПЭТ требуется использование С-защищённых аминокислотных производных, а поскольку время распада ^{18}F ограничено, необходимо определить условия удаления защитных групп и проверить возможность образования побочных продуктов.

Таким образом, целью данной работы является исследование процессов гидролиза сложноэфирных защитных групп в амидинах на основе аминокислот.

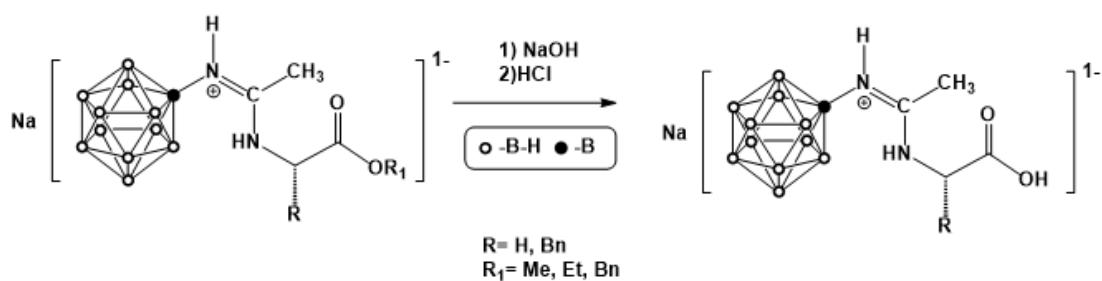


Рис. 1. Схема реакции получения производного клозо-додекарбонатного аниона на основе протеиногенных аминокислот

В данной работе получены амидины на основе протеиногенных кислот с различными сложноэфирными защитными группами и охарактеризованы комплексом современных методов физико-химического анализа. Методом ОФ-ВЭЖХ изучен процесс удаления сложноэфирной защитной группы. Показано, что данный процесс протекает селективно без образования побочных продуктов.

[1] Ryabchikova, M. *Net al. Development of Approaches for Obtaining Fluorine-Containing Derivatives of Boronated Amidines Based on the *clos*-Dodecaborate Anion. Russ. J. Inorg. Chem. **68**, 1923–1928 (2023).*

Синтез и физико-химические свойства бифункциональных металлокомплексов фталоцианинов с пиперазиновыми фрагментами

Тонкова С.С.¹, Ерзунов Д.А^{1,2}, Вашурин А.С.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

tonkova2000@mail.ru

Материалы на основе соединений фталоцианинов применяются в различных сферах деятельности человека – катализе, оптике, электронике, медицине и многих других. Варьирование катиона металла и заместителей позволяет улучшить или кардинально изменить свойства получаемых соединений.

В данной работе представлены данные по синтезу и физико-химическим свойствам бифункциональных фталоцианинатов магния и цинка с пиперазин- и хлор/нитро- замещением.

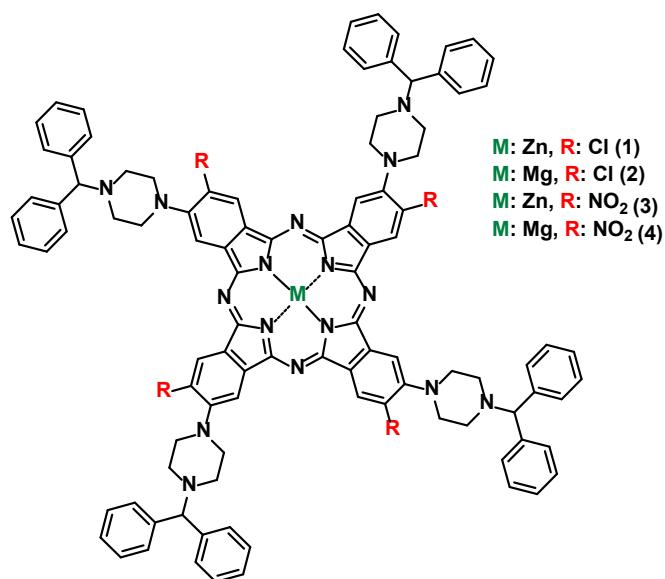


Рис. 1. Структура исследуемых соединений

Комплексы были синтезированы в жидкой фазе при добавлении к высококипящему растворителю фталонитрила и соответствующей соли металла (Рис. 1). Соединения очищали при помощи колоночной хроматографии на силикагеле хлороформом. Строение полученных комплексов подтверждали спектроскопическими методами ЯМР, ЭСП, ИК, масс-спектрометрии.

Были изучены физико-химические свойства фталоцианинов в различных органических соединениях. Было выявлено, что при смене нитрогруппы на хлор наблюдается увеличение квантовых выходов флуоресценции в 2-3 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10158)

Синтез, оптические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексных соединений Ru(II) с 1-бензил-2-арил-5-метоксибензимидазолами

**Феоктистова А.В.¹, Лаврова М.А.¹, Мишуринский С.А.¹,
Верзун С.А.¹, Долженко В.Д.¹, Сиротин М.А.^{1,2}**

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия
adelfeo@yandex.ru

Полипиридиновые комплексы Ru(II) используются в качестве сенсибилизаторов в ячейках Гретцеля. Для увеличения времени эксплуатации и кинетической стабильности красителей в ячейках мы предлагаем ввести в комплекс бидентантный циклометаллированный фрагмент, а именно создать пятивалентный ароматический цикл с ковалентной связью металл-углерод. Однако это может приводить к ухудшению фотофизических характеристик соответствующих комплексов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов направленного изменения электронной структуры комплексов.

Ранее при исследовании комплексов Ru(II) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами [1] мы выяснили, что при повышении донорности заместителя в арильном фрагменте бензимидазола появляется большой вклад внутрилигандного переноса с арильного фрагмента на акцепторный бензимидазольный фрагмент лиганда. Данный процесс является неблагоприятным для работы ячейки, и в качестве способа решения этой проблемы было предложено ввести в бензимидазольный фрагмент -CH₃, т.е. донорный заместитель [2]. Однако значительного улучшения фотофизических свойств полученных комплексов не было обнаружено, поэтому было решено ввести более донорный заместитель, а именно -OCH₃.

Синтезирована серия комплексов состава [Ru(dmdcbp)₂L]PF₆, где dmdcbp = 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридида (dmdcbp), а L = 1-бензил-2-(4-R-фенил)-5-метоксибензимидазол (R = -NO₂, -H, -NMe₂, -OMe), 1-бензил-2-(3,4-R'-фенил)-5-метоксибензимидазол (R' = -OMe). Структура и строение полученных комплексных соединений и соответствующих лигандов охарактеризованы ЯМР-спектроскопией, а оптические и электрохимические свойства описаны с использованием методов электронной спектроскопии поглощения, люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Дополнительно измерены времена жизни возбужденного состояния полученных комплексов. Изучено влияние введения метокси-группы в бензимидазольный фрагмент на фотофизические и электрохимические свойства комплексов.

[1] Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells – Dalton Transactions, 2020.

[2] Lavrova M. A. et al. Fine-Tuning of the Optical and Electrochemical Properties of Ruthenium (II) Complexes with 2-Arylbenzimidazoles and 4, 4'-Dimethoxycarbonyl-2, 2'-bipyridine – Molecules, 2023.

Координационные полимеры на основе трифторацетата меди (II) и пиразина: синтез, кристаллическое строение и магнитные свойства

Хлопкина Е.В.¹, Терещенко Д.С.¹,
Гончаренко В.Е.², Морозов И.В.¹, Воробьёва А.А.^{1,2}

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²НИУ ВШЭ, Москва, Россия

L.Khlopkina@gmail.com

В настоящей работе продемонстрирована возможность направленного дизайна гидроксокомплексов трифторацетата меди (II) с пиразином, обладающих свойствами низкоразмерных магнетиков, с помощью варьирования условий синтеза.

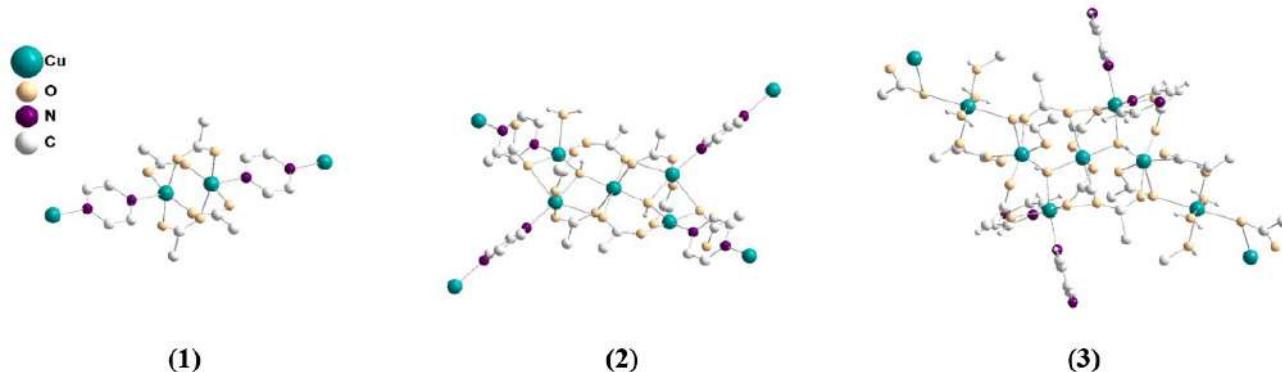


Рис. 1. Фрагменты структур **1**, **2** и **3**. Атомы фтора и атомы водорода молекул пиразина не показаны

Соединения $[\text{Cu}_2(\text{TFA})_4(\text{pyz})]_n - \mathbf{1}$ (1D) и $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{TFA})_8(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_2]_n - \mathbf{2}$ (2D), фрагменты структур которых представлены на рис. 1, получены кристаллизацией из водного раствора при долгом выдерживании в атмосфере воздуха. Наличие гидроксильных групп в пентаядерном комплексе обусловлено процессом гидролиза. Более жесткие условия синтеза, а именно кипячение концентрированного раствора с тем же соотношением реагентов приводят к образованию изученного нами ранее комплекса $\{[\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TFA})_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ [1], в котором степень гидролиза выше. Гидролиз в среде метанола приводит к образованию комплекса $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{TFA})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2(\text{pyz})_4]_n - \mathbf{3}$ (3D), в котором, как и в соединении **2**, содержатся группировки $\{\text{Cu}_5(\text{OH})_2\}$, но связанные не посредством молекул пиразина, а с помощью мономерных фрагментов (Рис. 1). Для соединений **2** и **3** исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости. В случае комплекса **3** наблюдается антиферромагнитное упорядочение при температуре 2,3 К.

Работа выполнена при поддержке фонда РНФ, грант № 22-72-10034.

[1] Хлопкина Е.В., Терещенко Д.С., Гончаренко В.Е. XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023": Москва: "МАКС Пресс", 2023, с. 440

Получение нанопорошка CuO гидротермальным методом с использованием в качестве предшественника ацетата меди

Шахов В.А.¹, **Симоненко Н.П.**¹, **Симоненко Т.Л.**¹, **Симоненко Е.П.**¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия
kovlsaaadm@gmail.com

Наноматериалы приобретают всё большее распространение в различных областях науки и на производстве благодаря своим уникальным функциональным свойствам. Примером таких материалов являются наноразмерные оксиды переходных металлов, контролируемый синтез которых представляет большой интерес с точки зрения развития нанотехнологий. В качестве одного из наиболее востребованных подобных материалов является оксид меди(II), являющийся полупроводником р-типа с узкой шириной запрещенной зоны (около 1,2 эВ). В частности, оксид меди(II) применяется в качестве компонента электродов суперконденсаторов, проявляя псевдоемкостной эффект [1]. При этом одним из наиболее эффективных и удобных подходов к синтезу полупроводниковых наноразмерных оксидов металлов является гидротермальный метод [1, 2]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза наноразмерного CuO гидротермальным методом с применением в качестве предшественника ацетата меди.

В типичном эксперименте был приготовлен водный раствор ацетата меди, который далее помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой, после чего нагревали реакционную систему до целевой температуры (100, 150 и 200°C), в результате чего за счёт частичного гидролиза и термической деструкции предшественника формировалась твёрдая фаза. Полученный осадок отделяли от маточного раствора и очищали дистиллированной водой и этиловым спиртом путём ступенчатого центрифugования, после чего подвергали сушке при 100°C и последующей термообработке на воздухе при 400°C. Термическое поведение полупродуктов было изучено с применением синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа. Кристаллическая структура полупродуктов и полученных в результате дополнительной термообработки оксидных порошков была определена с помощью рентгенофазового анализа. С использованием растровой электронной микроструктуры были изучены микроструктурные особенности полученных нанопорошков CuO, а также определена зависимость морфологии от условий гидротермального синтеза.

[1] Gacia, Przemysław D.; Kumar Shrestha, Lok; Bairi, Partha; Sanchez-Ballester, Noelia M.; Hill, Jonathan P.; Boczkowska, Anna; Abe, Hideki; Ariga, Katsuhiko (2015). Low-temperature synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures with temperature-controlled morphological variations. Ceramics International, 41(8), 9426–9432.

[2] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Hydrothermally synthesized hierarchical Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} oxides for additive manufacturing of planar solid electrolytes, Ceramics International. 2022. Vol. 48. P. 22401-22410.

Новые соли слабокоординирующего аниона $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ с комплексными катионами палладия(II): $[Pd(en)_2]^{2+}$ и $[Pd(NH_2Ph)_2(MeCN)_2]^{2+}$

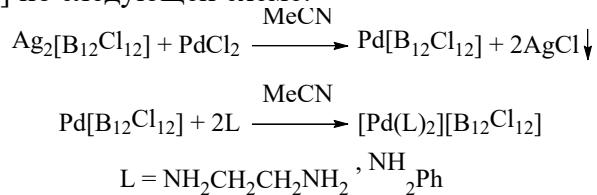
**Шевякина А.А.^{1,2}, Голубев А.В.¹, Быков А.Ю.¹, Буслаева Т.М.²,
Жижин К.Ю.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²«МИРЭА- Российский технологический университет» РГУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова)
as.shevas99@mail.ru

Координационная химия кластерных соединений бора представлена преимущественно соединениями, в которых в качестве свободного аниона являются пергалогенированные кластерные анионы бора $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X=F, Cl, Br, I$). Сообщается о получении ряда координационных соединений металлов подгруппы железа ($Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$), металлов M(II) ($Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}$), а также серебра и рутения. Описан синтез и строение ряда солей металлов в составе комплексной соли $[M(PPh_3)_y(CH_3CN)_z]_2[B_{12}X_{12}]$ ($M = Cu(I), Ag(I), Au(I); X = F, Cl, Br, I; y = 2-4; z = 0-2$). Сообщается лишь ограниченное число примеров комплексов с координированными кластерными анионами бора $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = F, Cl, Br$). К ним относятся полимерные комплексы серебра(I), такие как $\{Ag(CH_3CN)_2[B_{12}Cl_{12}]\}_n$, $\{Ag_2(H_2O)_4[B_{12}F_{12}]\}_n$ и полимерные координационные соединения типа $M_2[B_{12}Cl_{12}]$ ($M = Cs, Ag(I)$).

В ходе данной работы были синтезированы новые соли комплексных соединений палладия с полностью хлорированными кластерными анионами бора $[Pd(en)_2][B_{12}Cl_{12}]$ и $[Pd(NH_2Ph)_2(MeCN)_2][B_{12}Cl_{12}]$ по следующей схеме:



Полученные соединения были охарактеризованы ИК-спектроскопией, элементным и рентгеноструктурным анализом. В обоих соединениях окружение атома палладия представляет собой плоский квадрат, образованный 2 молекулами хелатирующего лиганда ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) или состоящий из двух молекул растворителя ($MeCN$) и двух молекул анилина (NH_2Ph), тогда как анион $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ находится во внешней сфере.

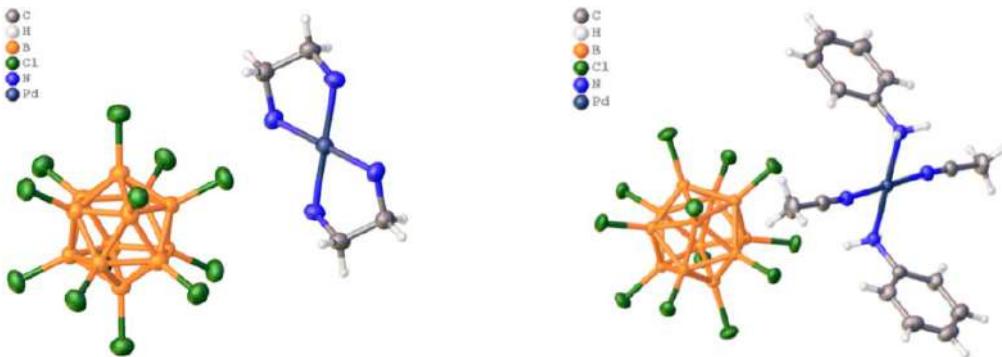


Рис. 1. Строение комплексов $(Pd(en)_2)[B_{12}Cl_{12}]$ и $(Pd(NH_2Ph)_2(MeCN)_2)[B_{12}Cl_{12}]$

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Получение ферроценмодифицированных порфиринов по реакции Дебуса-Радзишевского

Анисимова Т.В.^{1,2}, Рогаткина Е.Ю.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

tanyaanisimova2000@mail.ru

Недавние исследования показали, что ферроценмодифицированные порфирины проявляют цитотоксическую активность под воздействием ультразвука, что делает их потенциальными соносенсибилизаторами для сонодинамической терапии онкологических заболеваний [1-3].

Ранее нами был осуществлен подход к синтезу ферроценмодифицированных порфиринов по реакции нуклеофильного замещения ацетатной группы ферроценилацетатов на аминогруппу *мезо*-аминофенилпорфирина [4]. Однако, аналогичный подход к получению конъюгатов ферроцена и порфирина, связанных по β -положению пиррольного кольца оказался затруднен нестабильностью исходного амина 1 и целевых соединений.

В связи с этим было принято решение действовать через 2,3-диоксо-5,10,15,20-тетрафенилхлорин (1), полученный при окислении 2-амино-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина кислородом воздуха на силикагеле. Для синтеза целевых соединений 3 проводили реакцию Дебуса-Радзишевского (схема 1) ди-кетона 1 с ферроценовыми альдегидами 2 с добавлением ацетата аммония и катализитических количеств трифтормуксусной кислоты при кипячении в течение 5 часов.

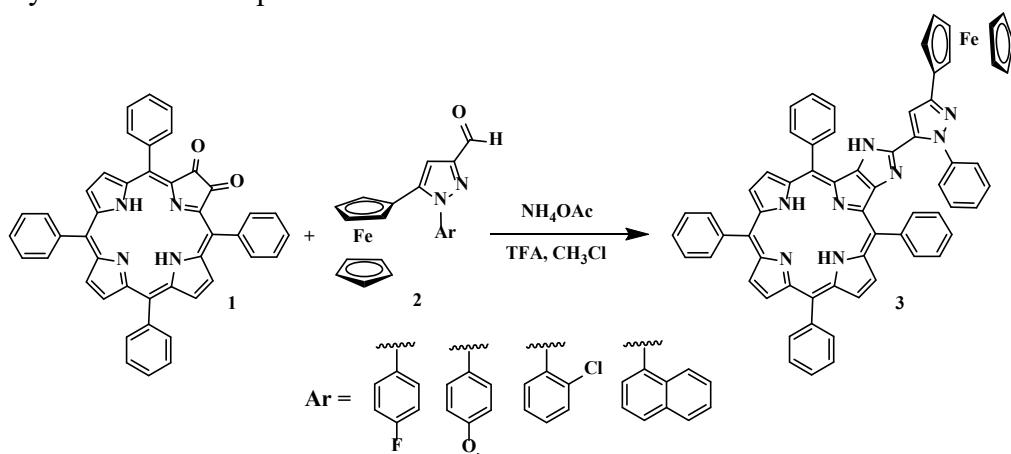


Схема 1. Синтез ферроценмодифицированных порфиринов по реакции Дебуса-Радзишевского

[1] E. Yu. Osipova (Rogatkina), A. N. Rodionov, A. A. Simenel, Yu. A. Belousov, O. M. Nikitin, V. V. Kachala, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, *16*, 1225–1232.

[2] E. Yu. Osipova (Rogatkina), A. N. Rodionov, Yu. A. Belousov, M. M. Il'in, A. L. Nikolaev, A. V. Gopin, S. E. Mazina, A. A. Simenel, *Russ. J. Org. Chem.*, **2016**, *52*, 127–130.

[3] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, A. A. Simenel, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2021**, *25* (1), 31–36.

[4] E. Yu. Rogatkina, T. V. Anisimova, A. N. Rodionov, and A. A. Simenel, *INEOS OPEN*, **2023**.

Строение и свойства слоистых композиционных материалов на основе TiB/TiAl(Nb,Mo)B, полученных в условиях горения и высокотемпературного сдвигового деформирования

Антипов М.С., Бажина А.Д., Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.

Лаборатория Пластического деформирования материалов ИСМАН
m_antipov@ism.ac.ru

Новые возможности при получении изделий из порошков тугоплавких неорганических соединений открываются при использовании совместного действия высокотемпературного сдвигового деформирования и давления в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Этот механизм реализован в методе свободного СВС-сжатия [1], сущность которого заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного невысокого давления (~10-50 МПа) без использования специальных пресс-форм, либо с использованием пресс-форм с подвижной боковой границей.

В настоящей работе изучена взаимосвязь состава исходных порошковых заготовок и условий проведения высокотемпературного сдвигового деформирования со строением и свойствами (твердость, трещиностойкость, жаростойкость и др.) слоистых композиционных материалов, состоящих из чередующихся слоев металлокерамики на основе TiB/Ti и многокомпонентных интерметаллидов на основе TiAl(Nb,Mo)B. Показано, что формирование структуры и взаимодействие слоев происходит *in situ* в результате тепла химической реакции между исходными компонентами в режиме СВС и сдвигового деформирования и протекает по конвективно-диффузионному механизму. Металлокерамический слой состоит из упрочняющей фазы в виде вискеров TiB, расположенных в матрице титана и имеющих размеры 1 мкм и до 10 мкм, которые регулируются условиями проведения эксперимента. Интерметаллический слой представляет собой матрицу из двух интерметаллических фаз тетрагональную γ -TiAl и гексагональную α_2 -Ti₃Al, в которой находится ниобий и ряд двойных и тройных фаз, состав которых регулируется технологическими параметрами процесса. Особое внимание в работе уделено изучению переходной области между слоями. Установлено, что в зоне контакта слоев металлокерамика/интерметаллик произошло химическое взаимодействие с образованием диффузионной границы 40-150 мкм, обеспечивающей увеличение адгезионной прочности между слоями.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00040,
<https://rscf.ru/project/22-19-00040/>*

[1] Бажин П.М., Столин А.М., Константинов А.С., Чижиков А.П., Прокопец А.Д., Алымов М.И. Особенности строения слоистых композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом свободного СВС-сжатия / Доклады Академии наук. 2019. Т. 488. № 3. С. 263-266.

[2] Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И. Исследование деформирования продуктов СВС в условиях горения / Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 672-678.

Комплексообразование в системе Y(NO₃)₃ – bpy – Co(NO₃)₂ – MeOH: еще не все предрешено

Бузоверов М.Е., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Бабешкин К.А.

ИОНХ РАН
agentneopentan@gmail.com

Интерес к гетерометаллическим комплексам 3d металлов и РЗЭ обусловлен возможностью проявления ими широкого спектра ценных свойств – магнитных, люминесцентных и т.д. Кроме того, они могут использоваться как молекулярные прекурсоры функциональных сложнооксидных систем. Столь широкий диапазон проявляемых свойств обусловлен огромным структурным разнообразием таких комплексов, достигаемым за счет сочетания металлоцентров различной природы и остаткообразующих лигандов с варьируемыми структурными функциями. Реализация этих факторов делает возможным образование оригинальных продуктов даже в хорошо изученных системах.

В работе обсуждается один из таких случаев, а именно, формирование необычного комплекса $[(\text{bpy})_2\text{Co}(\mu_2\text{-OCH}_3)_2\text{Y}(\text{NO}_3)_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**, рис. 1а; bpy = 2,2'-бипиридин) – побочного продукта в синтезе нового ионного соединения $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]\cdot x\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**, рис. 1б), образование которого типично для систем Y(NO₃)₃ – bpy – Co(NO₃)₂ – MeOH. Установлено, что **1** образуется в маточном растворе в течение длительного времени (2 года) после изъятия части кристаллического **2** и при доступе кислорода воздуха. Смещению равновесия в сторону образования **1**, по-видимому, способствует удаление части кристаллов **2**, находящихся в равновесии с раствором. При этом, несмотря на неоднозначность образца, **1** и **2** могут быть разделены мануально, в силу существенных различий размеров, морфологии и цвета кристаллов (рис. 1в-д). Это позволило изучить структуры, ИК спектры, термолиз **1** и **2**, а также продукты их термолиза на воздухе.

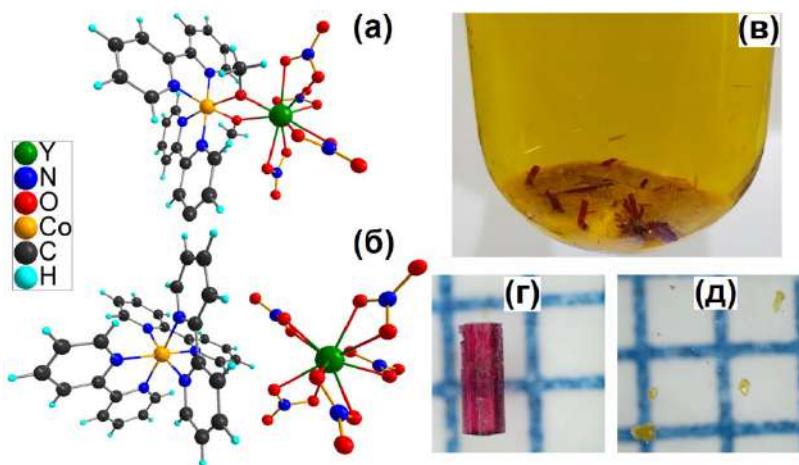


Рис 1. Молекулярная структура и кристаллы комплексов **1** (а,в,г) и **2** (б,в,д).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-23-00601.

Изучение реакционной способности пивалата железа(II) в отношении алифатических диаминов

Бушуев В.А.¹, Ямбулатов Д.С.², Кискин М.А.², Гоголева Н.В.², Еременко И.Л.²

¹Факультет химии НИУ ВШЭ, Москва, Россия

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Москва, Россия
vbushuev05@gmail.com

Материалы с переключаемыми магнитными свойствами могут использоваться для создания устройств хранения информации, емкость которых ограничена лишь количеством молекул [1].

За последние 10 лет получено большое число мономолекулярных магнитов – соединений, сохраняющих намагниченность на уровне отдельной молекулы. Многие соединения Fe(II) являются мономолекулярными магнитами благодаря электронному строению иона железа [2].

Было обнаружено, что введение алифатического диамина как лиганда с длинной углеродной цепью, образующего сетку водородных связей, приводит к возникновению фазовых переходов второго рода [3] – изменению молекулярной структуры вещества при понижении температуры, что приводит к обратимому изменению магнитных свойств [4].

В данной работе рассмотрено получение комплексов пивалата (триметилацетата) железа(II) с 1,6-диаминогексаном (схема 1) и 1,4-диаминобутаном, а также исследование строения новых соединений методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного (рис. 1) и рентгенофазового анализа.

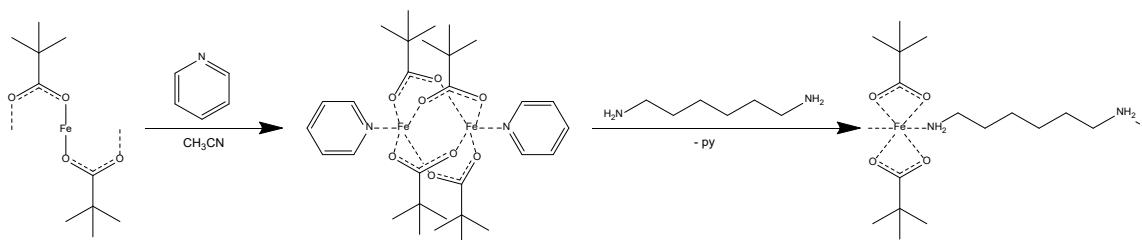


Схема 1

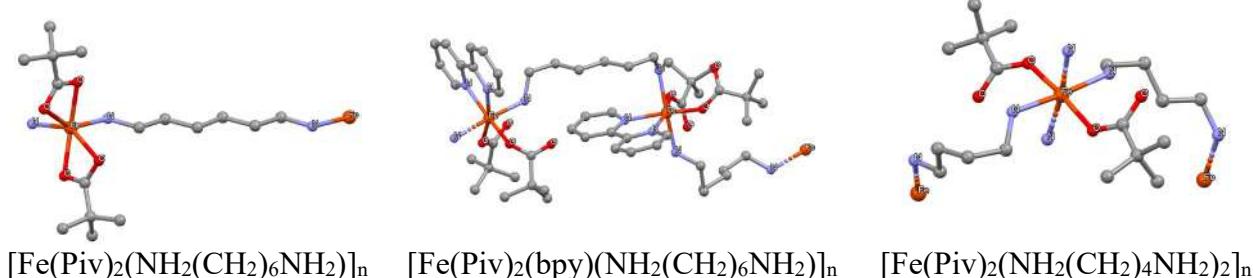


Рис. 1. Молекулярное строение некоторых полученных комплексов

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-01079.

[1] Минкин В.И. // Изв. АН, Сер. Хим. 2008. Т. 57, вып. 4. С. 687–717

[2] Еременко И.Л. и др. // J Clust Sci. 2005. Т. 16, вып. 3. С. 331–351.

[3] J. Li и др. // J Am Chem Soc. 2007. Т. 129, вып. 46. С. 14140–14141

[4] Ямбулатов Д.С. и др. // Int J Mol Sci. 2022. Т. 24, вып. 1. С. 215

Исследование комплексов эссенциального микроэлемента марганца с аскорбиновой кислотой и незаменимыми аминокислотами методом ИК-спектроскопии

Вакуленко М.В., Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Бочаров Н.М.

*ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия
nanoponaukadevi@gmail.com*

Проблема поступления в организм человека эссенциальных микроэлементов охватывает различные группы населения многих регионов мира и её решение, несомненно, является главной тематикой работ ученых. Одним из таких элементов является марганец, он участвует в функционировании нервной системы, необходим для нормального обмена веществ. Дефицит марганца вызывает развитие инсулиновой резистентности, ослабление контроля гипоталамо-гипофизарной системы [1]. В связи с этим, целью данной работы является исследование комплексов эссенциального микроэлемента марганца с аскорбиновой кислотой и незаменимыми аминокислотами методом ИК-спектроскопии.

Для синтеза комплексов эссенциального микроэлемента марганца с аскорбиновой кислотой и незаменимыми аминокислотами смешивали незаменимые аминокислоты с аскорбиновой кислотой в мольном соотношении 1:1. Затем к полученной смеси добавляли гидроксид бария, дистиллированную воду и сульфат марганца (II). Из полученного раствора удаляли сульфат бария центрифугированием при 3000 об/мин в течение 5 мин [3]. Полученные комплексы исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре ФСМ-1201 с преобразованием Фурье. Диапазон измерений составлял 400 – 4400 см^{-1} .

Анализ полученных ИК-спектров позволил установить, что взаимодействие между Mn и гидроксильными группами сопровождается образованием связи $Mn-O$ (в области полос ИК уменьшается интенсивность полос 1352 – 1394 см^{-1} и 1460 – 1475 см^{-1} , увеличивается интенсивность полосы 621 см^{-1} , характерной для образования связи $Mn-O$), образуется связь $Mn-N$ (область полос ИК 1506 – 1540 см^{-1}).

В дальнейшем планируются исследования по обогащению комплексами кисломолочной продукции для создания функциональных кисломолочных продуктов питания.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-76-00029,
<https://rscf.ru/project/22-76-00029/>.*

[1] Скальная М. Г. Гатогенетическая роль дисбаланса микроэлементов при целлюлите *pathogenetic role of trace elements imbalance* //Микроэлементы в медицине. – 2013. – Т. 14. – №. 1. – С. 3-7.

[2] Синтез и исследование стабильности аскорбатовалината железа (II) / А. В. Блинов, З. А. Рехман, А. А. Гвозденко [и др.] // Российский химический журнал. – 2023. – Т. 67, № 2. – С. 83-91. – DOI 10.6060/rchj.2023672.10.

Комплексы Pt(IV) с лигандами фенольного типа: противоопухолевая и антиоксидантная активность

Ворошилкина К.М., Антонец А.А., Назаров А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия
kseniiavoroshilkina@chemistry.msu.ru

Противоопухолевые соединения Pt(II) широко применяются для лечения онкологических заболеваний. Несмотря на высокую эффективность, они обладают значительными побочными эффектами, что может ограничивать их клиническое использование. Одним из перспективным способом понижения общей токсичности является переход от соединений Pt(II) к соединениям Pt(IV).

Целью данной работы является получение комплексов Pt(IV) на основе цисплатина, оксалиплатина и карбоплатина, использующимися в клинической практике. Наличие двух аксиальных лигандов в структуре комплексов Pt(IV) позволяет вводить в структуру фрагменты, обладающие собственной биологической активностью. В качестве такого фрагмента были выбраны пространственно затрудненные фенольные лиганды, которые проявляют антиоксидантную активность, преимущественно в здоровых, но не опухолевых клетках. Введение подобных фрагментов может снизить токсичность используемых препаратов по отношению к здоровым клеткам.

Была получена серия комплексов-пролекарств Pt(IV), содержащих противоопухолевое платиновое ядро, связанное с антиоксидантным фрагментом линкерами различной длины. Для оценки зависимости структура – активность были получены соединения с одним и двумя антиоксидантными фрагментами, а также соединения-сравнения, не содержащие гидроксильную группу, то есть не обладающие антиоксидантными свойствами.

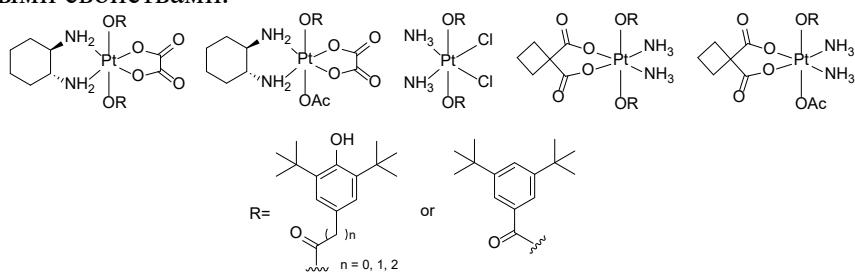


Рис. 3. Структурные формулы полученных комплексов Pt(IV)

Состав и строение всех полученных соединений были подтверждены с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а чистота – методом элементного анализа. Противоопухолевая активность комплексов была оценена с помощью МТТ-теста на серии клеточных линий рака человека. Некоторые из полученных соединений демонстрируют активность, на порядок превышающую активность стандарта – цисплатина. Была также оценена способность соединений индуцировать апоптоз и некроз клеток рака толстой кишки. Модельными методами DPPH и CUPRAC было показано, что соединения с гидроксильной группой в отличии от соединений-сравнения без гидроксильной группы демонстрируют высокую антиоксидантную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-63-00016)

Комплексы золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами: супрамолекулярная структура и фотофизические свойства

Гаврилов Г.А., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st092203@student.spbu.ru

В настоящее время супрамолекулярная химия золота(I) имеет важную роль в разработке светоизлучающих материалов. Фотофизические свойства соединений золота(I) в определяются органическими лигандами, но влияние также оказывают металлофильные взаимодействия Au \cdots Au [1].

Для стабилизации определенных кристаллических форм комплексов золота(I) в работе предложено использование в качестве лигандов галогензамещенных ароматических изоцианидов, способных формировать дополнительные центры нековалентных взаимодействий посредством галогенного связывания [2]. Серия моноизоцианидных $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**2a**), Br (**2b**), I (**2c**)) и бис-изоцианидных $[\text{Au}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})_2](\text{PF}_6)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**3a**), Br (**3b**), I (**3c**)) комплексов золота(I) синтезирована взаимодействием $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ и соответствующего изоцианида. Методом монокристального РСА установлено, что кристаллы **2b** и **2c** изоструктурны и являются примером Br/I изоморфизма. В них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно C–X \cdots Cl–Au галогенные связи, «π-дырка»(C_{CNR}) \cdots d_z^2 (Au) взаимодействия и Au \cdots Au аурофильные взаимодействия, совместное действие которых приводит к двухслойному 2D супрамолекулярному полимеру (рис. 1A).

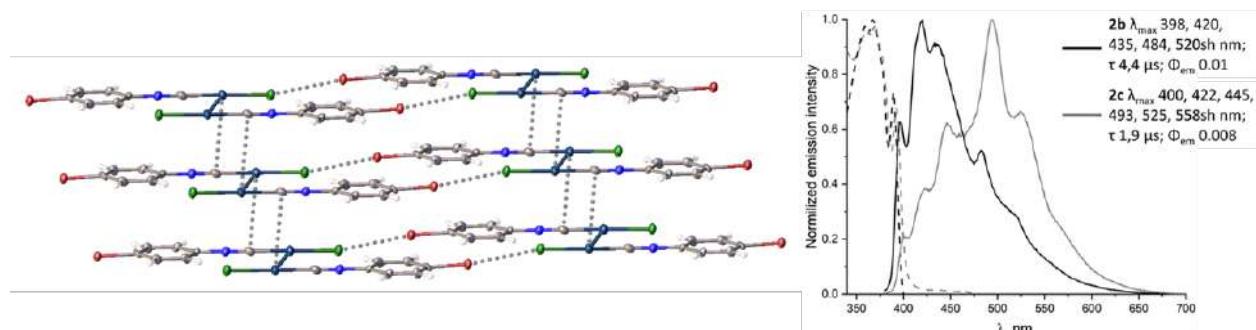


Рис. 1. А. Двухслойная 2D супрамолекулярная архитектура **2b**, образующаяся в результате комбинации нековалентных взаимодействий. **Б.** Нормализованные спектры возбуждения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) кристаллов **2b**, и **2c**.

При УФ-облучении кристаллы **2b**, **2c**, **3a** и **3b** фосфоресцируют при комнатной температуре (рис. 1Б). Кристаллы **2a** и **3c** люминесценцию не проявляют, как и растворы всех изученных соединений в дихлорметане.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-10083) и проведена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ.

[1] Kinzhalov M. A.; Grachova E. V.; Luzyanin K. V., *Inorg. Chem. Front.* **2022**, 9 (3), 417

[2] Gavrilov G. A., K. M. A., *Russ. J. Coord. Chem.* **2024**, в печати

Электрокаталитическое восстановление CO₂ пинцерными фосфор- и азотсодержащими комплексами Ni(II), Pd(II), Pt(II)

Гафуров З.Н.¹, Сахапов И.Ф.¹, Белкова Н.В.², Яхваров Д.Г.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

²ИИЭОС РАН, Россия, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.
zufargo@gmail.com

Диоксид углерода (CO₂) относится к наиболее распространенным парниковым газам, выделяемым в атмосферу в результате естественных и антропогенных причин. Исходя из этого, один из наиболее серьезных вызовов на сегодня – это необходимость сокращения выбросов CO₂, а разработка новых методов его конверсии в топливо и другие полезные продукты является необходимым шагом для решения данной глобальной проблемы.

В данной работе представлены исследования, направленные на разработку высокоэффективных электрокатализаторов процесса восстановления CO₂ в практически значимые продукты при использовании катионных диариламидо-бис-фосфиновых пинцерных комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) [1].

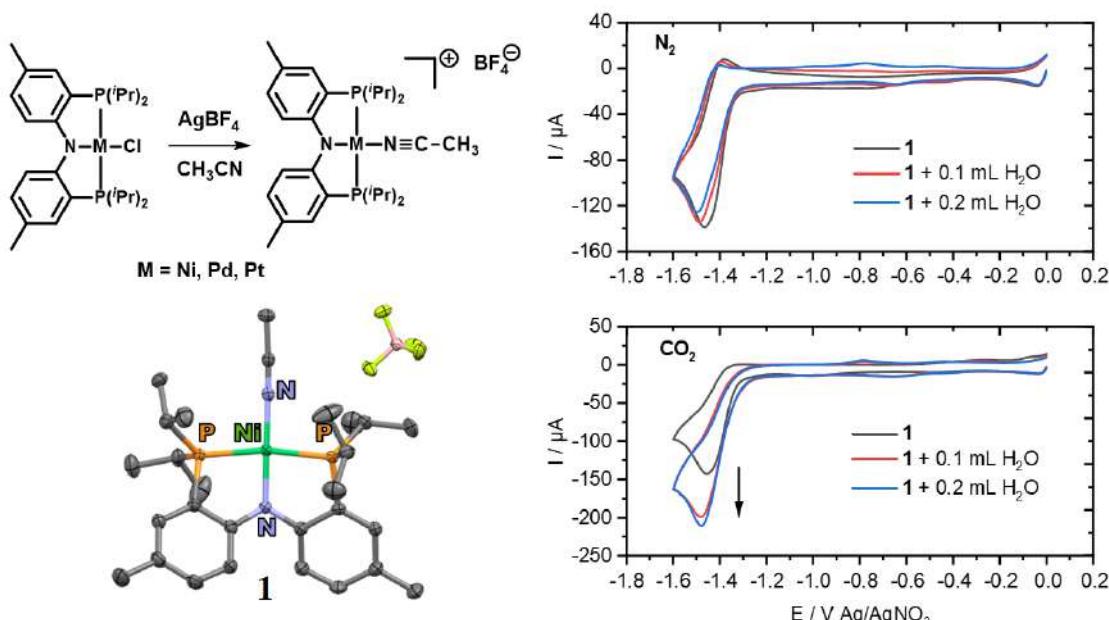


Рис. 1. Синтез и электрокаталитическая активность в процессе восстановления CO₂ диариламидо-бис-фосфиновых пинцерных комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 23-73-01215.

[1] Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Sakhapov I.F., Morozov V.I., Kantukov A.O., Zaripov R.B., Zueva E.M., Mikhailov I.K., Dobrynnin A.B., Kulikova V.A., Kirkina V.A., Gutsul E.I., Shubina E.S., Belkova N.V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. — Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 956, 118084.

Твердые растворы лактатов РЗЭ состава $Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$: синтез и магнитные свойства

Голикова М.В., Япринцев А.Д.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
 mrgolikova@yandex.ru*

Последние годы растет количество исследований, посвященных получению твердых растворов соединений РЗЭ, т. к. варьирование состава таких соединений позволяет направленно задавать их свойства и получать на их основе новые функциональные материалы. В настоящее время исследователи особое внимание уделяют синтезу твердых растворов на основе молекулярных кристаллов и координационных полимеров РЗЭ для получения материалов с настраиваемыми люминесцентными и магнитными свойствами. Так, для мономолекулярных магнетиков изоляция магнитных центров друг от друга (в том числе и с помощью создания твердых растворов) способствует предотвращению релаксации намагниченности. Недавно нами впервые были синтезированы лактаты РЗЭ иттриевой подгруппы, обладающие молекулярной структурой и содержащие хиральный лиганд, что делает интересным получение твердых растворов данных соединений и исследование их магнитных свойств [1].

Целью данной работы стала разработка методики получения твердых растворов лактатов иттрия и диспрозия для магнитных приложений. Для достижения поставленной цели был решен ряд задач, включая: проведение низкотемпературной гидротермальной обработки (70 °C, 1 сут.) хлоридов РЗЭ (Y, Dy) в присутствии L-лактат аниона и ГМТА; анализ состава и структуры полученных соединений методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии, а также исследование магнитных свойств полученных соединений методами статической и динамической восприимчивости.

На основании данных рентгенофазового анализа было установлено, что полученные соединения состава $Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$ изоструктурны L-лактату иттрия состава $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$: показано линейное изменение объема элементарной ячейки полученных соединений как функции состава. Установлено, что соединения состава $Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$, где $x = 1, 0.113, 0.011$ проявляют свойства мономолекулярных магнетиков. Магнитная релаксация лучше всего описывается суммой процессов релаксации Орбаха и квантового туннелирования намагниченности (КТН). С разбавлением атомов диспрозия атомами иттрия растет величина барьера перемагничивания: так, для $x = 1$ величина E/k_b составила 88.1 К, а для $x = 0.011$ значение $E/k_b = 91.2$ К.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН
 и при финансовой поддержке гранта РНФ-22-73-00041*

[1] Golikova M. V. et al. Synthesis and physicochemical properties of yttrium subgroup REE lactates $Ln(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$ ($Ln = Y, Tb-Lu$) //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Т. 68. – №. 10. – С. 1414-1424.

Координационные соединения 4-фенилтиосемикарбазона 1-(морфолин-4-ил)пропан-1,2-диона и их антиоксидантная активность

Граур Я.И.¹, Граур В.О.¹, Цапков В.И.¹, Максим М.А.¹, Гарбуз О.С.¹, Гуля А.П.¹

*Лаборатория Передовых материалов для Биофармацевтики и Техники, Молдавский Государственный Университет, Кишинев, Республика Молдова
ianina.ulchina@gmail.com*

Тиосемикарбазоны это лиганды, которые обладают биологической активностью и способны координироваться к атомам металлов, образуя комплексы различного строения. Тиосемикарбазоны аминов пировиноградной кислоты и их координационные соединения 3d металлов редко встречаются в литературе, а их биологические свойства не изучены, несмотря на то, что некоторые из них хорошо растворимы в воде.

В этой работе были синтезированы, и изучены физико-химические и антиоксидантные свойства в отношении ABTS⁺ катион радикалов для 4-фенилтиосемикарбазона 1-(пиперидин-1-ил)пропан-1,2-диона (HL) и его комплексов меди(II), кобальта(III) и железа(III): [Cu(L)X] (где X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, CHCl₂COO⁻, CH₃COO⁻), [Co(L)₂]NO₃, [Fe(L)₂]NO₃.

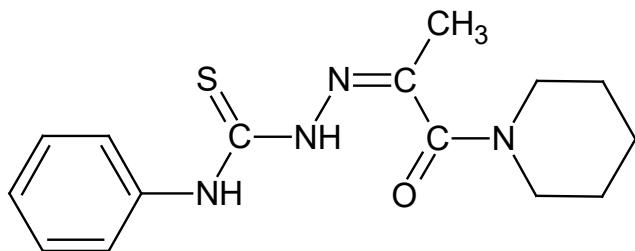


Рис. 1. Структурная формула 4-фенилтиосемикарбазона 1-(пиперидин-1-ил)пропан-1,2-диона

Синтез 4-фенилтиосемикарбазона был проведен при взаимодействии 1-(пиперидин-1-ил)пропан-1,2-диона с 4-фенилтиосемикарбазидом в этаноле при нагревании в молярном соотношении 1:1. Строение нового 4-фенилтиосемикарбазона было подтверждено методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и ИК. Координационные соединения металлов были получены при взаимодействии 4-фенилтиосемикарбазона и соответствующих солей Cu(II) в молярном соотношении 1:1, а также солей Co(III) и Fe(III) в молярном соотношении 1:2 в этаноле при нагревании. Состав и строение полученных соединений были определены на основании анализа на металл, ИК спектроскопии и молярной электропроводности.

Результаты исследования антиоксидантной активности показали, что наибольшую активность проявляет некоординированный 4-фенилтиосемикарбазон HL, значение IC₅₀ которого 14.06 мкМ. Все комплексы меди(II) являются неактивными, кроме комплекса [Cu(L)(CH₃COO)]. Комплекс кобальта(III) также является неактивным, а комплекс железа(III) проявляет антиоксидантную активность со значением IC₅₀ 20.69 мкМ. По полученным результатам можно сделать вывод, что координационные соединения 4-фенилтиосемикарбазона 1-(пиперидин-1-ил)пропан-1,2-диона являются менее активными, чем аналогичные комплексы 4-аллилтиосемикарбазона, которые ранее были описаны в литературе. [1]

[1] Graur I., Bespalova T., Graur V., Tsapkov V., Garbuz O., Melnic E., Bourosh P., Gulea A. (2023). A new thiosemicarbazone and its 3d metal complexes: Synthetic, structural, and antioxidant studies. - *Journal of Chemical Research*, 47(6), 17475198231216422, 2023.

Сорбция ионов редкоземельных металлов на поверхности кобальт(II)-металлоорганических каркасных структур

Диалло А.¹, Карасева А.А.¹, Филиппов Д.В.¹, Ващурин А.С.^{1,2}

¹ИГХТУ, Иваново, Россия

²ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

nk123987@mail.ru

Сорбция является одним из наиболее перспективных процессов извлечения ионов редкоземельных металлов. Металлоорганические каркасные структуры (MOF) являются многообещающими сорбентами для извлечения редкоземельных элементов. MOF - это координационные полимеры, состоящие из одно- или многоядерных кластеров и органических многофункциональных линкеров.

В ходе данной работы оптимизирован метод синтеза цеолитного имидазолатного каркаса на основе Co(II), предложенный в [1]. Установлено, что частицы имеют сферическую структуру и представляют собой микрогетерогенную систему со средним размером частиц 0.5-2 мкм. Были получены изотермы адсорбции азота в порах Co-MOF, в результате обработки которых найдены параметры пористой структуры синтезированных материалов.

Изучена адсорбция ионов Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Er³⁺ и Yb³⁺ из водных растворов при температурах 298 и 313 К. Сорбцию проводили в статических условиях; в работе использовался метод неизменных навесок и переменных концентраций. Установлено, что равновесие в системе «Co-MOF - ион металла» достигается при времени контакта не более 60 минут. Результаты экспериментальных исследований позволили определить значения сорбционной емкости. Характер полученных изотерм сорбции идентичен для всех ионов, они имеют выраженный линейный участок в области Генри. Полученные зависимости соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции. Результаты формальной обработки изотерм адсорбции ионов позволили рассчитать термодинамические характеристики сорбционных процессов – предельную адсорбцию, коэффициенты адсорбции, константы распределения и энергии Гиббса, а также энергию активации сорбции.

Степени извлечения ионов редкоземельных металлов из растворов их солей составляют более 60% для большинства ионов. Процесс сорбции во всех случаях происходит самопроизвольно. Линеаризация экспериментальных данных по адсорбции ионов в координатах изотермы Лэнгмюра и Дубинина-Радушкевича ($n = 2$) подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента и преобладание в структуре 2-метилимидазола кобальта (II) микропор.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10158)

[1] Карасева А.А., Филиппов Д.В., Ващурин А.С. Синтез Fe-ZIF и особенности сорбции ионов цинка и меди на его поверхности – Журнал неорганической химии, 2023. – Т.68, №7. – 939-945 С.

Координационные соединения европия(III) с N-((5-метилпиридин-2-ил)метилен)-3-нитробензидазидом

Жирнова К.Р.^{1,2}, Матюхина А.К.², Зорина-Тихонова Е.Н.², Еременко И.Л.²

¹НИУ ВШЭ

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
krzhirnova@edu.hse.ru, ezorinatikhonova@gmail.com

Ацилгидразоны и координационные соединения европия(III) на их основе представляют особый интерес для изучения в связи с их биологическими, оптическими и люминесцентными свойствами [1]. Ацилгидразоны в реакциях комплексообразования в большинстве случаев выступают как тридентатные N,O-донорные лиганды, образующие в атомом металла хелатные циклы.

В ходе работы были получены комплексные соединения европия(III) с N-((5-метилпиридин-2-ил)метилен)-3-нитробензидазидом (HL):

[Eu(L)₂(OAc)(MeOH)]·H₂O·MeOH (**1**), [Eu(HL)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃)₂ (**2**) и [Eu(L)₃] (**3**).

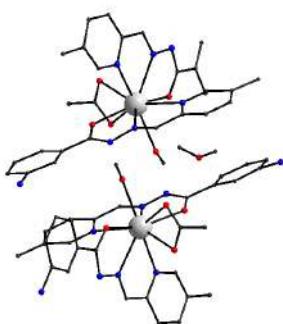


Рис. 1. Структура соединения **1** (атомы водорода не показаны)

При взаимодействии HL с ацетатом европия(III) в соотношении 1:1 в метаноле был получен моноядерный комплекс **1**, в котором к атому металла координируются две молекулы ацилгидразона в депротонированной форме, ацетат-анион и молекула метанола. Взаимодействие HL с нитратом европия(III) в соотношении 1:2 в метаноле привело к образованию моноядерного комплекса **2**, в котором к атому металла координируются две молекулы ацилгидразона нитрат-анион и две молекулы воды. В присутствии триэтиламина в качестве основания в реакции HL с нитратом европия(III) в соотношении 1:2:2 был получен комплекс **3**, в котором три молекулы лиганда координировались к атому металла в депротонированной форме. Строение всех соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

1. Wenfei Shan, Fen Liu, Jiang Liu, Yanwen Chen, Zehui Yang, Dongcai Guo / Journal of Inorganic Biochemistry, 2015, V. 150, P. 100-107

Исследование влияния типа графита на структуру и свойства оксида графена

Ибрагимова В.Р.^{1,2}, Иони Ю.В.¹

¹ Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
vika.ibragimova.2002@bk.ru

Исследования структуры и свойств различных аллотропных модификаций углерода вызывают повышенный интерес из-за уникального строения, которое позволяет использовать их для различных применений. В связи со стремительным развитием в области оптоэлектроники и энергетики наибольший интерес приобрели углеродные наноматериалы графенового семейства, в том числе и оксид графена (ОГ). Основные характеристики ОГ, а именно гидрофильность, химическая стабильность, соотношение числа и типа кислородосодержащих функциональных групп имеют сильную корреляцию в зависимости от способа получения [1]. Чаще всего для синтеза ОГ используется метод Хаммерса, который заключается в окислении натурального графита избытком перманганата калия в концентрированной серной кислоте. Поэтому необходимо понимать, какие изменения происходят в данном процессе при использовании различных источников графита на каждой стадии добавления окислителя.

Целью данной работы было изучение процесса получения ОГ по методу Хаммерса для двух различных источников (искусственного и природного графитов) с различным количеством добавляемого перманганата калия. Образцы были охарактеризованы комплексом методов анализа (РФА, CHNS-анализ и ИК и Раман-спектроскопия, СЭМ).

Таблица.1. Сравнение элементного анализа образцов оксида графена

Количество KMnO ₄ , масс. экв	1		3,6		4,5	
Используемый графит	Природный	Синтетический	Природный	Синтетический	Природный	Синтетический
Соотношение C/O, ат. %	2,7	4,74	1,19	1,17	1,09	1,14

Согласно данным элементного анализа, показано, что началом окисления в случае натурального графита является введение 1 масс. экв. перманганата калия (Табл.1.). При этом показано, что увеличение количества KMnO₄ не влияет на соотношение C/O для полученных образцов в обоих случаях.

[1] Dimiev A. M., Eigler S. (ed.). Graphene oxide: fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2016.

Замещённые пиразолы как компоненты сокристаллов координационных соединений

Иванцов А.И.¹, Скабицкий И.В.², Шаповалов С.С.^{1,2}

¹*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

²*Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: artem221104@mail.ru

Производные пиразола играют важную роль [1] для синтеза важных лекарственных препаратов: противораковых (Avapritinib, Crisotinib), обезболевающих (Lonazolac, Celecoxib) и др. Активно проводятся изучение противовирусных, противомикробных и противогельминтных свойств пиразолов, содержащих заместители в 3 и 4 положении [2].

В работе рассмотрены синтетические подходы к получению галогенсодержащих производных пиразола, содержащих акцепторные заместители, в том числе на основе 1Н-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты. Введение фторсодержащих групп по 1Н-положению пиразольного кольца при наличии атома иода в 4 положении открывает путь к получению новых компонентов сокристаллов на основе галогеновых связей.

Также галогенсодержащие производные пиразола могут выступать в качестве 3-х электронных мостиковых лигандов в координационных соединениях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН
(Номер государственной регистрации 1021071612853-1-1.4.2)*

[1] Ameziane El Hassani I., Rouzi K., Assila H. et al.// Reactions. 2023. V. 4. P. 478–504.

[2] Khan M.F., Alam M.M., Verma G. et. al.// Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 120. P. 170-201

Трансформация элементного (белого) фосфора в фосфорорганические соединения, отвечающая принципам устойчивого развития

Кантиков А.О.^{1,2}, Гафуров З.Н.¹, Яхваров Д.Г.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420111, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 29
kant.art@mail.ru

Фосфор является ключевым элементом в ряде биологических процессов и широко используется в различных отраслях промышленности. В наше время производство коммерчески полезных продуктов, содержащих фосфор, связано с получением либо хлорида фосфора (PCl_3), либо фосфина (PH_3) – крайне опасных соединений [1].

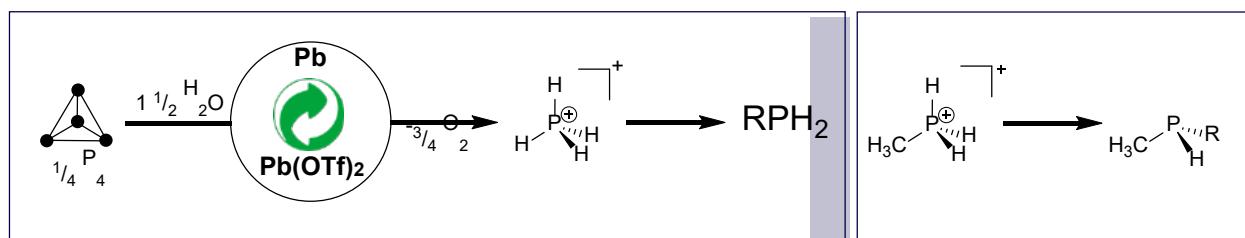


Рис. 1. Получение фосфониевых солей и метилфосфинов

В данном исследовании рассмотрена трансформация элементного белого фосфора в фосфониевые соли и метилфосфины путём взаимодействия P_4 с радикалами водорода и дальнейшим протонированием трифторметансульфоновой кислотой или кватернизацией метилтрифлатом (рис. 1). Получаемые соли легко реагируют с водой с получением соответствующих фосфинов, а водный раствор, содержащий трифлат свинца, можно подвергнуть электролизу и регенерировать свинец и трифторметансульфоновую кислоту. Идентичные химические свойства исследуемых соединений позволяют получать востребованные фосфорорганические вещества, такие как фосфолы [2], которые являются частью лигандной системы для высокоеффективного катализатора процесса восстановления углекислого газа и олигомеризации этилена.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ)
в рамках научного проекта № 23-73-01215*

[1] Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kanyukov A.O., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Hydrogenation reaction pathways in chemistry of white phosphorus: Pure Appl. Chem., 2019, 91, 5, 797.

[2] Mathey F. Product Class 14: Phospholes: Science of Synthesis, 2001, 9, 553.

Синтез, строение и оптические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и 2,2'-дипиридилом

Коваленко Е.А.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²НИУ «Высшая школа экономики»

sholina-katya@mail.ru

Одними из наиболее ярких и перспективных люминофоров для OLED являются циклометаллированные комплексы иридия(III). Учитывая тот факт, что в устройствах такие комплексы находятся в твердом (агрегированном) состоянии, актуальна задача установления взаимосвязи между оптическими характеристиками соединений и особенностями их организации в твердом теле.

В работе синтезированы два разнолигандных комплекса иридия (III), состав и строение которых установлены с помощью ¹Н ЯМР, РСА и РФА. Октаэдрическое окружение иридия сформировано двумя циклометаллированными 2-арилбензимидазолами и 2,2'-дипиридилом, противоионами в обоих случаях служат хлорид-анионы. Упаковка комплекса 1 сформирована за счет C–H···π контактов и π-стэкинга между бензимидазольными фрагментами, тогда как комплекс 2 упакован только с помощью C–H···π взаимодействий.

Проведено исследование оптических (электронные спектры поглощения и люминесценции) свойств комплексов 1 и 2 как в растворе, так и в твердой фазе для выявления роли упаковки.

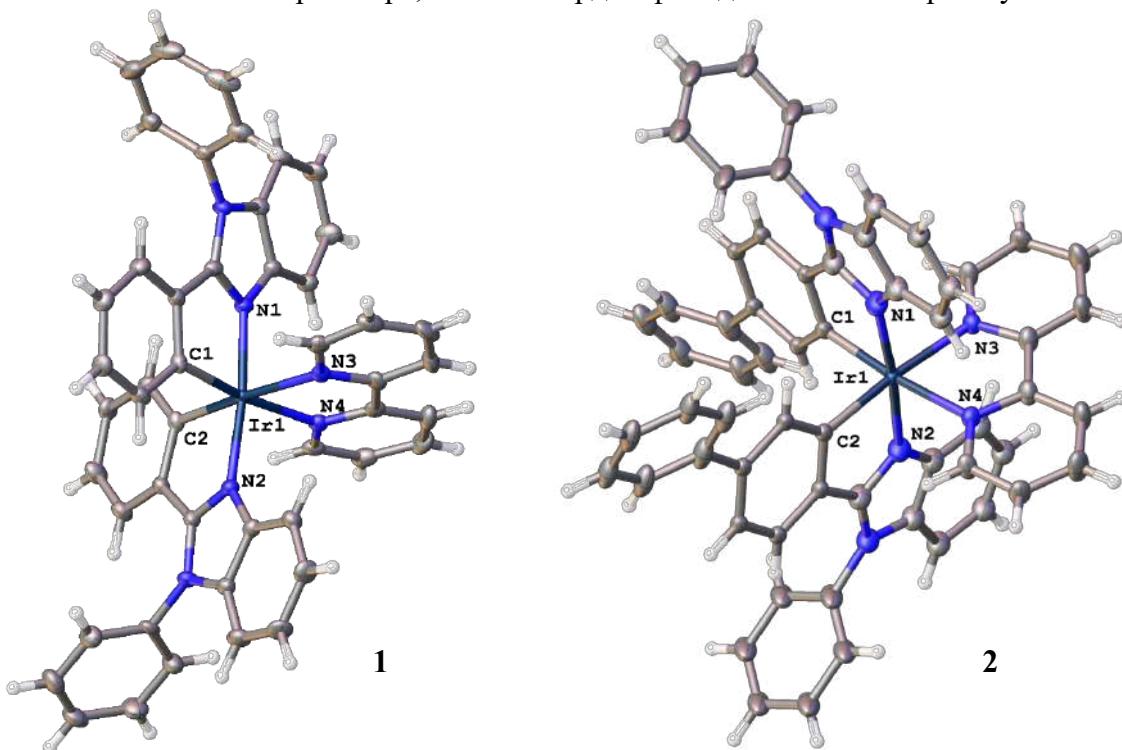


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов 1 и 2.

Создание базы данных оптических свойств циклометаллированных комплексов иридия(III) — теоретическое и экспериментальное исследование

Краснов Л.В.¹, Татарин С.В.¹, Минин М.М.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

² МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

lewa.krasnovs@gmail.com

Циклометаллированные комплексы иридия(III) составляют один из наиболее стабильных и разнообразных классов хромофорных молекул. В свою очередь, не существует обширной базы данных, содержащий информацию о синтезированных ранее комплексах иридия(III) и их оптических свойствах, таких как длина волны и квантовый выход люминесценции, а также время жизни возбужденного состояния. Настоящая работа посвящена созданию такой базы с дальнейшей перспективой построения на ее основе моделей машинного обучения для предсказания оптических свойств ранее неизвестных циклометаллированных комплексов иридия(III).

На первом этапе работы был разработан подход, позволяющий быстро находить необходимые научные статьи, содержащие информацию о комплексах иридия(III). Общая схема формирования базы представлена на рис. 1. В качестве первой версии базы была собрана информация об оптических свойствах 1112 комплексов с различными лигандами из научных работ 2018-2022 годов.

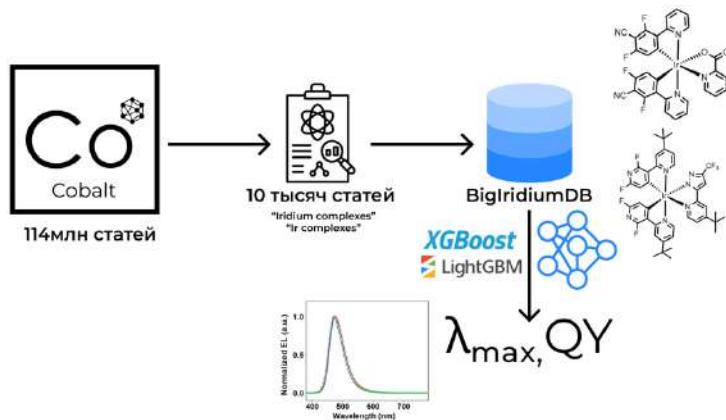


Рис. 1. Схема формирования базы данных циклометаллированных комплексов иридия(III).

В дальнейшем для создания алгоритма машинного обучения на основе полученной базы будет необходимо провести валидацию на реальных объектах. Для этого необходимо синтезировать большие серии комплексов с различными лигандами. В рамках настоящей работы была получена серия комплексов с различными замещенными 1-бензил-2-арилбензимидазолами в качестве циклометаллированных лигандов и ацетилацетонатом в качестве дополнительного лиганда. Структуры части полученных соединений были определены методом РСА. Для всех соединений были изучены оптические и электрохимические свойства.

Комплексы кремния на основе фталоцианинов и тетрабензотриазакорролов

Кузовлев А.С., Горбунова Ю.Г.

Лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов

ИОНХ РАН, Москва, Россия

a.s.kuzovlev@gmail.com

В последнее время появляется всё больше работ, посвящённых изучению антибактериальных свойств материалов, содержащих тетрапиррольные соединения в качестве сенсибилизаторов, генерирующих активные формы кислорода [1]. Среди тетрапирролов наиболее интенсивным поглощением света в длинноволновом диапазоне обладают фталоцианины [2]. Особенno выделяются фталоцианинаты и тетрабензотриазакорролы кремния, не только обладающие прекрасными фотофизическими характеристиками, но еще и позволяющие вводить различные заместители в два аксиальных положения, за счет чего можно направленно изменять свойства макроциклов, такие как растворимость, максимум поглощения, интенсивность люминесценции, стабильность (рис. 1) [3].

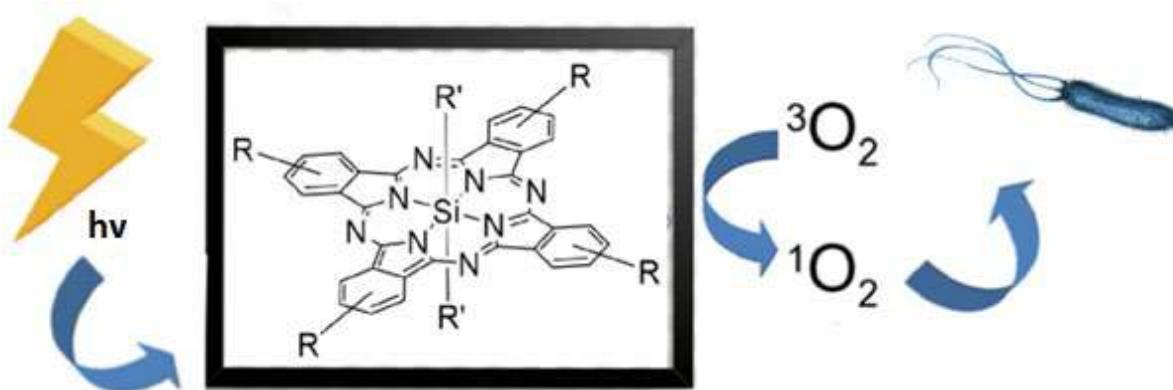


Рис. 1. Фталоцианинаты кремния –сенсибилизаторы активных форм кислорода

В данной работе синтезированы комплексы кремния на основе фталоцианинов и корролов, содержащие в периферийных, непериферийных, аксиальных положениях заместители различной природы. Полученные соединения охарактеризованы методами MALDI-TOF масс-спектрометрии, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Установлена взаимосвязь структура – фотофизические свойства для ряда полученных комплексов кремния с тетрапирролами и выявлены лидерные молекулы, обладающие и потенциалом для создания на их основе материалов с антибактериальными свойствами.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИОНХ РАН

[1] Jiang, L.; Gan, C.R.R.; Gao, J.; Loh, X.J. *Small*, **2016**, *12*, 3609–3644.

[2] Lo, P.-C.; Rodríguez-Morgade, M.S.; Pandey, R.K.; Ng, D.K.P.; Torres, T.; Dumoulin, F. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1041–1056.

[3] Mitra, K.; Hartman, M.C.T. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 1168–1190.

Электрокаталитическое восстановление трифтторуксусной кислоты ацетонитрильным комплексом платины с диариламидобис(фосфиновым) пинцерным лигандом

Куликов Д.А.^{1,2}, Гафуров З.Н.², Михайлов И.К.^{1,2}, Сахапов И.Ф.², Гуцул Е.И.³
Куликова В.А.³ Киркина В.А.³ Белкова Н.В.³ Яхваров Д.Г.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008,
 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

³ИНЭОС РАН, Россия, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.
 DeAKulikov@stud.kpfu.ru

Водородное топливо имеет высокую экологичность, однако на сегодняшний день его применение имеет свои недостатки. Одним из недостатков является отсутствие эффективного способа получения сверхчистого газа H_2 с минимальными затратами энергии, из-за чего поиск эффективного катализатора генерирования водорода является актуальной задачей. Особый интерес представляют гомогенные катализаторы на основе пинцерных комплексов переходных металлов [1,2].

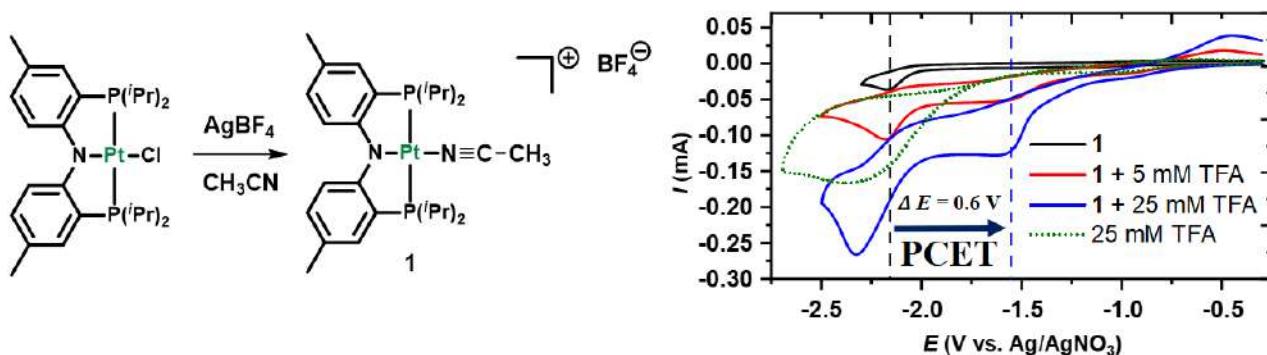


Рис. 1. Синтез и электрокаталитическая активность в процессе получения водорода ацетонитрильного диариламидо-бис-фосфинового пинцерного комплекса Pt(II).

В данной работе представлены синтез, структура и электрокаталитическая активность в процессе получения водорода ацетонитрильного диариламидо-бис-фосфинового пинцерного комплекса Pt(II) (рис. 1).

[1] Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Sakhapov I.F., Morozov V.I., Kantukov A.O., Zaripov R.B., Zueva E.M., Mikhailov I.K., Dobrynin A.B., Kulikova V.A., Kirkina V.A., Gutsul E.I., Shubina E.S., Belkova N.V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. — Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 956, 118084.

[2] Куликова В.А., Киркина В.А., Гуцул Е.И., Гафуров З.Н., Кагилев А.А., Сахапов И.Ф., Яхваров Д.Г., Филиппов О.А., Шубина Е.С., Белкова, Н.В. Основность и гидридодонорная способность гидридного комплекса палладия (II) с диариламидо-бис-фосфиновым пинцерным лигандом. — Журнал неорганической химии, 2023, 68(9), 1226-1234

Оценка координационного состояния атомов Ti и V в оксидных наноструктурах на поверхности пластин из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Кусов В.Е., Захарова Н.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
kusov99@mail.ru

Современный уровень развития химической технологии требует создания материалов с высокими эксплуатационными характеристиками и уникальными физико-химическими свойствами, а также широкого набора современных методов для их исследования. Эффективным методом, позволяющим проводить идентификацию состава поверхностного слоя при наличии на поверхности атомов металлов с различным координационным окружением на поверхности твердофазных материалов является электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) в УФ и видимой области.

Синтез методом молекулярного наслаждания покрытий заданной толщины осуществляли путем многократной (150, 300, 450 и 600 циклов) попарной обработки пластин из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ парами TiCl_4 , VOCl_3 и H_2O . На рис.1 приведены диаграммы, полученные после математической обработки спектров ЭСДО, позволяющие оценить строение и координационное состояние атомов Ti и V в формируемых Ме-оксидных комплексах по значению их оптической энергии ширины запрещенной зоны.

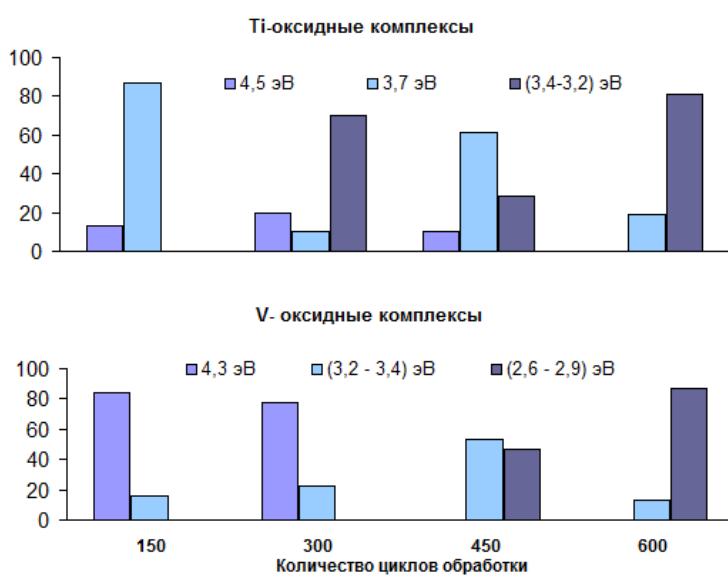


Рис. 1. Соотношение интенсивностей полос поглощения из спектров ЭСДО

С помощью метода ЭСДО удалось показать, что в процессе синтеза оксидного монослоя происходит перестройка поверхностных структур и в зависимости от толщины нанопокрытия на поверхности пластин Al_2O_3 образуются различающиеся по структуре Ме-оксидные комплексы. После 150 циклов образуются искаженные алюмотитанатные или алюмованадатные комплексы; после 300-450 циклов обработки формируются полиэдры с тетраэдрической координацией атомов Ti и V и после 600 циклов на поверхности пластин образуется конформное покрытие в которых координационное окружение атомов титана и ванадия аналогично их окружению в кристаллическом TiO_2 анатазной модификации (E_g 3,2 эВ) и в объемном V_2O_5 (E_g 2,6) эВ.

Поиск и изучение новых бромидных комплексов сурьмы(III) с пиперазином

Львов А.П.¹, Быков А.В¹, Гончаренко В.Е.^{2,3}, Шевельков А.В.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

artem.lvov@chemistry.msu.ru

Интерес к исследованию комплексных галогенометаллатов элементов 14-15 групп (Sn^{+2} , Pb^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3}) вызван широким кругом их потенциальных функциональных свойств: светопоглощение, сенгнето- и пьезоэлектрические эффекты, фото-, термо- и сольватохромизм, привлекательная широкополосная люминесценция. При этом, наименее изученными представителями этого класса остаются производные сурьмы(III), для которых недавно обнаруженная люминесценция характеризуется высокими квантовыми выходами и большими стоксовыми сдвигами [1]. Поэтому дальнейшее исследование подобных соединений может привести к созданию новых материалов и более совершенных технологий на их основе.

Фундаментальной проблемой для исследователей органо-неорганических галогенометаллатов является отсутствие знаний о взаимосвязи «условия синтеза – строение продукта – свойство». Эта работа посвящена систематическому поиску и анализу новых комплексных соединений бромида сурьмы(III), с потенциальной фотolumинесценцией, в которых органической составляющей является двухзарядный катион 1,4-диазоциклогексана (пиперазин, Pipe).

Поисковые синтезы бromoантимонатов(III) проводились кристаллизацией из водных растворов HBr , ацетонитрила и из смеси ацетонитрила и водного раствора HBr , при этом варьировались концентрации кислоты и реагентов. Неводные и смешанные среды оказались не оптимальны для синтеза новых бромидных комплексов сурьмы(III) с пиперазином. Установлено, что из разбавленного водного раствора HBr кристаллизуется ранее описанное в литературе соединение $(\text{PipeH}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2]. В концентрированных растворах бромоводородной кислоты в независимости от соотношения прекурсоров образуется единственный комплекс сурьмы(III) – $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для которого нами установлена кристаллическая структура.

Для $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ оценена ширина запрещённой зоны, которая составила 2.85 эВ и 2.62 эВ в прямозонной и непрямозонной модели, соответственно. У нового соединения обнаружена широкополосная люминесценция при комнатной температуре. За счет наличия двух изолированных анионов – SbBr_6^{3-} и SbBr_5^{2-} – в спектре фотolumинесценции $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются две широкие полосы эмиссии с максимумами при 575 и 650 нм, значениями FWHM равными 80 и 100 нм и стоксовыми сдвигами 195 и 270 нм, соответственно. Для полученных соединений изучена термическая устойчивость, строение подтверждено методами ИК- и КР-спектроскопии.

[1] McCall K.M., Morad V., Benin B.M., Kovalenko M.V. // ACS Materials Letters., 2020. 2(9), 1218–1232.

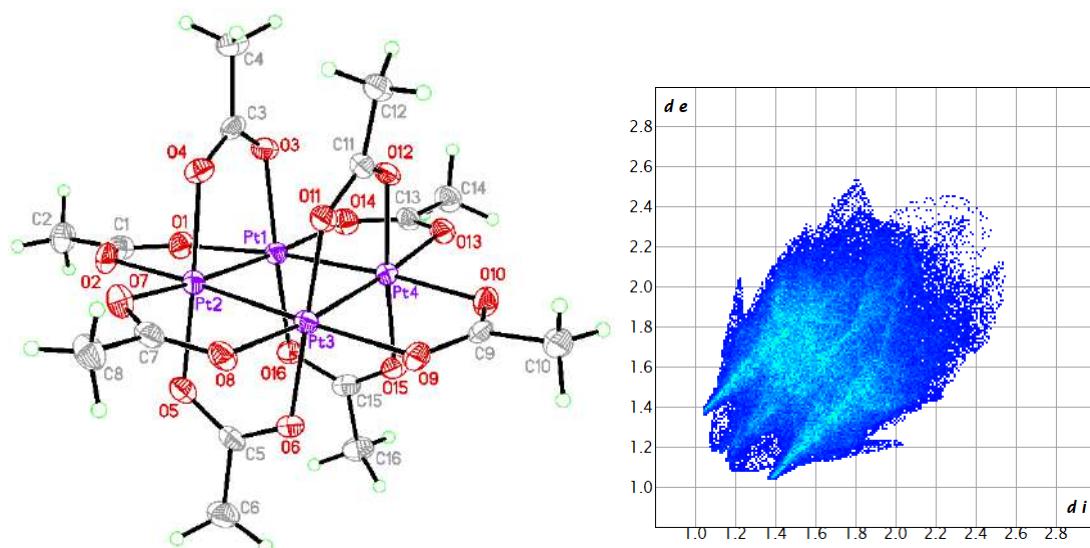
[2] Bujak M., Siodlak D. // Molecules, 2020. 25(6), 1361.

Исследование полиморфизма и сольватоморфизма кристаллического ацетата платины

Максимова А.Д., Якушев И.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

Кристаллический ацетат платины (II) $[\text{Pt}_4(\text{OCOMe})_8]$ выделяется среди большинства карбоксилатов металлов платиновой группы. Несмотря на многочисленные попытки получить его в качестве исходного материала для исследовательских и практических целей, до недавнего времени [1] метод его синтеза был неизвестен. В ранних исследованиях обнаружены тетрагональный (пространственная группа $P4_32_12$) и моноклинный полиморфы с пространственной группой $P2_1/c$, образованные четырехъядерными молекулами $[\text{Pt}_4(\text{OCOMe})_8]$ [2] (рис. 1а). При изучении кристаллического ацетата платины методами рентгеновской дифракции монокристаллов в этой работе обнаружено существование нового полиморфа (пространственная группа $C2/c$) и одного нового сольватоморфа ацетата платины (II) $[\text{Pt}_4(\text{OCOMe})_8]$, а также исследованы особенности межмолекулярных взаимодействий в кристаллической упаковке этих соединений методом анализа поверхностей Хиршфельда (рис. 1б).



[1] Markov, A. A., Yakushev, I. A., Churakov, A. V., Khrustalev, V. N., Cherkashina, N. V., Stolarov, I. P., Vargaftik, M. N. // Mendeleev Communications. 2019. V. 29. No. 5. P. 489.

[2] Carrondo, M.A.A.F. de C.T.; Skapski, A.C. X. // Acta Crystallogr. Sect. B. 1978. Vol. 34. P. 3576–3581.

Поведение в растворах и особенности строения биядерных металлациклов рутения (II) с производными малтотола в качестве лигандов

Мельничук Н.А., Борисова Н.Е., Назаров А.А., Шутков И.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
nick.melnichuk@gmail.com

В последнее время для поиска новых противоопухолевых препаратов все чаще в качестве субстанций исследуются соединения на основе рутения. Такие соединения обладают высокой активностью *in vitro* в отношении раковых клеточных линий и мышей, и человека. Было установлено, что комплексы рутения активны в том числе по отношению к цисплатин резистентным клеткам рака человека. Такой эффект наблюдается вследствие реализации иного механизма действия рутениевых соединений, в результате которого рутений связывается с гистоновыми белками, а не с ДНК, как это характерно для платиновых препаратов. Также в экспериментах *in vivo* было установлено, что рутениевые соединения обладают меньшей общей токсичностью в сравнение с препаратами платины. Благодаря упомянутым преимуществам рутениевые комплексы являются перспективной заменой платиновых препаратов в поиске новых противоопухолевых агентов.

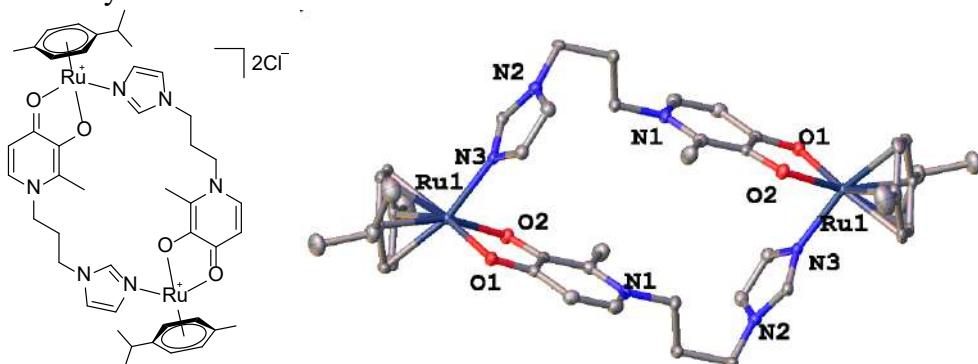


Рис. 1. Структура биядерного рутениевого металлацикла

Настоящая работа посвящена исследованию поведения рутениевых металлациклов в растворах. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии, при этом в спектрах наблюдается два набора сигналов для всех типов протонов. Свойства соединений и поведение в растворах было изучено методом спектроскопии с эффектом Оверхаузера (NOESY), корреляционной спектроскопии (COSY, HSQC и HMBC), а также был выполнен температура-зависимый эксперимент. В дополнение к полученным данным были проведены квантово-химические расчеты равновесной диссоциации биядерных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-01076

Комплексы металлов подгруппы никеля с амид- и фенолят-пинцерными лигандами в процессе электрокаталитического окисления аминоспиртов: электрохимические и спектроскопические свойства

Михайлов И.К.^{1,2}, Гафуров З.Н.², Кагилев А.А.^{1,2},
Киркина В.А.³, Гурина Г.А.⁴, Яхваров Д.Г.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
 420008, ул. Кремлёвская, д. 18, г. Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, Россия

³ИНЭОС РАН, 119334, ул. Вавилова, д. 28 стр. 1, г. Москва, Россия

⁴Институт металлоорганической химии РАН, 603950,
 ул. Тропинина, д. 49, г. Нижний Новгород, Россия

IKMikhaylov@stud.kpfu.ru

Комpleксы с редокс-активными лигандами из-за большой разницы в энергии между орбиталями металла и лигандом имеют повышенную электрохимическую активность и способны образовывать стабильные радикалы на лиганде, что позволяет их использовать как интермедиаты в различных электрохимических процессах окисления или восстановления [1, 2].

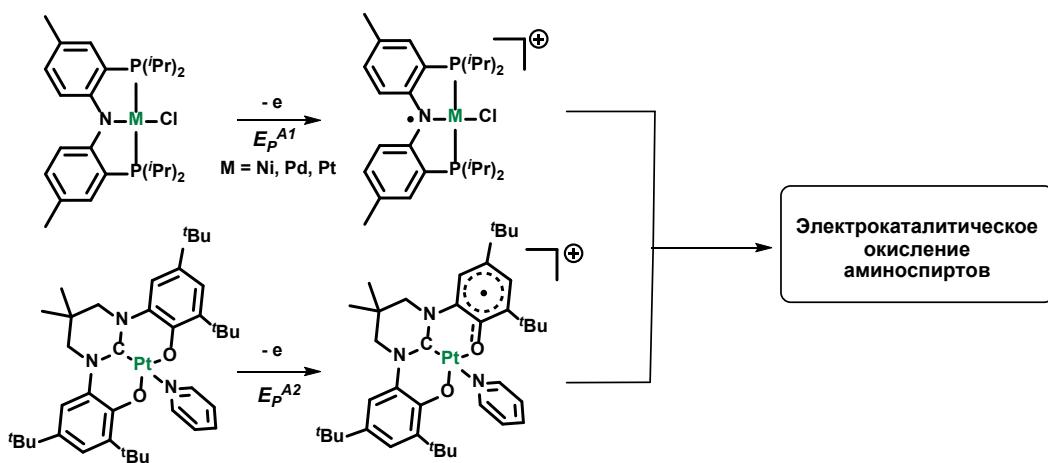


Рис. 1. Электрохимическое генерирование катион-радикальных комплексов с аминил- и феноксил-пинцерными лигандами и их возможное применение.

В данной работе представлены комплексы металлов подгруппы никеля с диариламидобис(фосфиновым) и NHC-бис(фенолятным) лигандами. Электронные структуры катион-радикальной формы определены комбинированной УФ-, ЭПР-спектроэлектрохимией, рентгеновской дифракцией и DFT-расчетами, которые указывают на образование аминил и феноксил-радикальных комплексов. Комплексы зарекомендовали себя как перспективные медиаторы процесса электрокаталитического окисления аминоспиртов.

[1] Mikhailov, I.K., Gafurov, Z.N., Kagilev, A.A., Kanyukov, A.O., Morozov, V.I., Gurina, G.A., Zueva E. M., Sakhapov, I.F., Yakhvarov, D.G. et al. – Catalysts, 2023, 13, 1291.

[2] Kagilev A. A., Gafurov Z. N., Mikhailov I. K., Kulikova V. A., Kirkina V. A., Gutsul E. I., Belkova N. V., Yakhvarov D. G. et al. – Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 956, 118084.

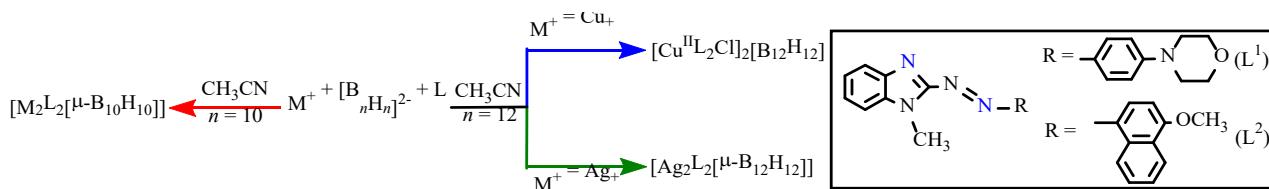
Реакционная способность кластерных анионов бора [B_nH_n]²⁻ (n = 10, 12) в реакциях комплексообразования металлов IB группы в присутствии 2-азобензимидазолов

**Мостовая А.С.¹, Кхан Н.А.², Никифорова С.Е.², Кубасов А.С.²,
Гоева Л.В.², Малинина Е.А.², Кузнецов Н.Т.²**

¹МИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)
²Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН
mostovoial@mail.ru

Проведено систематическое исследование комплексообразования металлов IB группы (серебра(I) и меди(I)) с производными бензимидазола с линкерной азогруппой Bz–N=N–R (Bz = 1-метилбензимидазол; R = 4-фенилморфолин (L¹), R = 4-метоксиафталин (L²)) в присутствии кластерных анионов бора [B_nH_n]²⁻ (n = 10, 12). Также, учитывая ранее установленную химическую нестабильность некоторых производных бензимидазола в реакциях комплексообразования меди(I), предварительно изучено взаимодействие CuCl с лигандами L в отсутствии кластерных анионов бора. Установлено, что данный процесс сопровождается окислением Cu^I до Cu^{II} с сохранением структуры производных бензимидазола.

При проведении комплексообразования в системах CuCl или AgNO₃ / Cat₂[B_nH_n] (n = 10, Cat = Et₃NH⁺; n = 12, Cat = Bu₄N⁺) / L обнаружены как сходства, так и различия в ходе исследуемых процессов. В частности, в случае *клозо*-декаборатного аниона независимо от природы металла-комплексообразователя получены биядерные комплексы [M₂L₂[μ-B₁₀H₁₀]] (M = Ag(I), Cu(I)) с мостиковым кластерным анионом. При использовании *клозо*-додекаборатного аниона недостаток восстановительной способности последнего для стабилизации степени окисления меди +1 привел к образованию координационных соединений меди(II) с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ во внешней координационной сфере. В случае серебра(I), обладающим большим сродством к *клозо*-бороводородным анионам, получены биядерные комплексы с координированным анионом [B₁₂H₁₂]²⁻.



Все полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа, в том числе для некоторых выполнено рентгеноструктурное исследование.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИОНХ РАН
в области фундаментальных научных исследований*

Комплексы M(II)-Cr(III) (M(II) = Ca, Ba) с анионами замещённых малоновых кислот и фенантролином: синтез, структура и термическое разложение

**Небогина С.И.^{1,2}, Бажина Е.С.¹, Шмелёв М.А.³, Гоголева Н.В.¹,
Кискин М.А.¹, Ерёменко И.Л.¹**

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффектов для терапии социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН
si_nebo@mail.ru

Координационные соединения 3d-металлов с анионами карбоновых кислот представляют интерес благодаря широкому разнообразию их физико-химических свойств. Введение ионов щелочноземельных металлов в реакции синтеза анионных комплексов 3d-элементов позволяет получать гетероядерные s-3d соединения, которые можно использовать в качестве предшественников сложных оксидов, являющихся основой ценных функциональных материалов.

Целью данной работы был синтез соединений M(II)-Cr(III) (M(II) = Ca, Ba) с анионами замещенных малоновых кислот ($\text{H}_2\text{R}_2\text{mal}$: диметилмалоновой, циклопропан-1,1-дикарбоновой, циклобутан-1,1-дикарбоновой) и 1,10-фенантролином (phen), а также исследование строения и термического разложения полученных комплексов.

Найдено, что взаимодействие нитрата хрома(III) с $\text{Ca}(\text{R}_2\text{mal})$ или $\text{Ba}(\text{R}_2\text{mal})$ и phen в соотношении 1:2:2 приводит к образованию соединений, которые состоят из анионных «блоков» $[\text{Cr}(\text{R}_2\text{mal})_2(\text{phen})]^-$, связанных катионами щелочноземельного металла, дополнительно координирующими одну или две молекулы phen (рис. 1). Установлено, что состав и строение комплексов зависят от геометрии группы-заместителя в малонат-анионе, природы щелочноземельного металла и условий проведения реакции.

Термическое разложение полученных соединений было изучено методами ТГА и ДСК в атмосфере аргона. Показано, что конечными продуктами термолиза комплексов $\text{Ba}(\text{II})\text{-Cr(III)}$ и $\text{Ca}(\text{II})\text{-Cr(III)}$ с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты на воздухе при 1100 °C являются смеси оксидов $\text{BaCrO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{CaCrO}_4\text{-CaCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ соответственно.

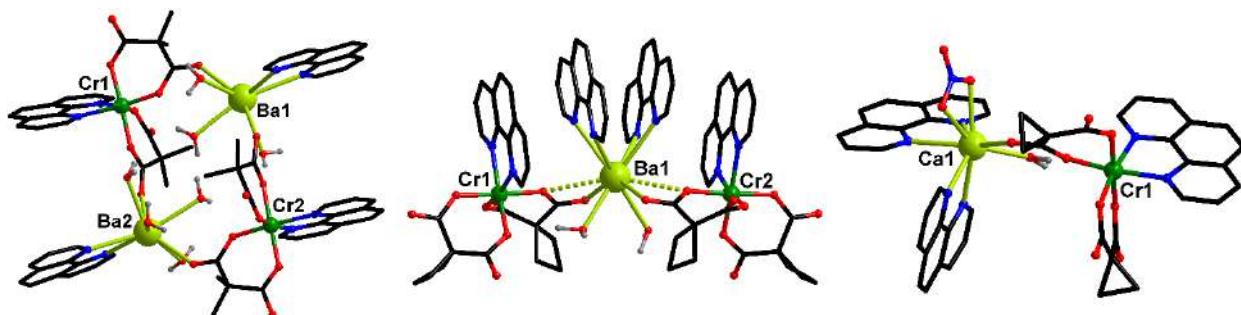


Рис. 1. Молекулярные структуры тетраядерного, трёхъядерного Ba(II)-Cr(III) и биядерного Ca(II)-Cr(III) комплексов, полученных в работе

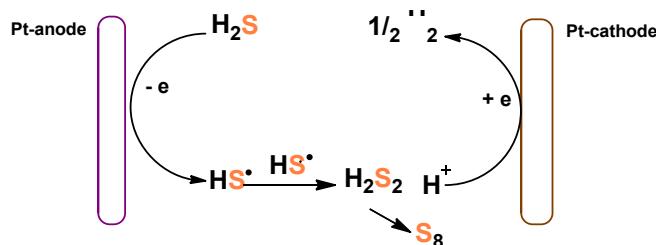
Электросинтез водорода и серы на основе сероводорода в органических растворителях при комнатной температуре

Никитина И.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Россия
qaz741369@yandex.ru

В последнее время сероводород все чаще рассматривается как важный и фактически неисчерпаемый источник H_2 , потребность в котором растет ввиду возможности применения в качестве экологически чистого энергетического топлива [1]. Большинство имеющихся каталитических способов разложения H_2S на водород и серу в газовой фазе и водных растворах, термических или плазмохимических являются дорогостоящими [2].

В работе предложен электрохимический способ получения H_2 путем прямого окисления H_2S при комнатной температуре, отличающийся простотой исполнения, экологической безопасностью и низкими материальными затратами. Электросинтез проводили в бездиафрагменной ячейке на Pt ($S=70\text{ mm}^2$) при варьировании растворителей и фоновых электролитов. Одноэлектронное окисление H_2S протекает через стадию формирования нестабильного катион-радикала и его фрагментацию с отрывом протона.



Ди- и полимеризация тиильных радикалов ведет к образованию H_2S_n ($n=2-8$) и серы, а восстановление протонов получению H_2 . Наиболее эффективной средой оказался *N*-МП при использовании в качестве фона – перхлората натрия (табл.1).

Таблица 1. Выход водорода и серы при электролизе H_2S ($\tau = 60$ мин, Pt ($S=70\text{ mm}^2$))

№	Растворитель	Потенциал электролиза, В	Фоновый электролит	Выход серы, % мас.	Выход водорода, % об.
1	CH_3CN	1,8	n - Bu_4NClO_4	28,5	26,9
2	CH_3CN	1,8	$NaClO_4$	24,1	22,7
3	CH_2Cl_2	1,9	n - Bu_4NClO_4	20,3	19,2
4	<i>N</i> -МП	1,7	n - Bu_4NClO_4	46,6	44,0
5	<i>N</i> -МП	1,7	$NaClO_4$	42,8	40,4

Преимуществом *N*-МП является также более низкое значение потенциала проведения электросинтеза по сравнению с другими растворителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00201

[1] Startsev A.N. [et al.] // J. of Sulf. Chem., 2015. V. 36. N 3. P. 234-239.

[2] Startsev A.N. [et al.] // J. Sulf. Chem., 2016. V.37. N 2. P. 229-240.

Синтез и строение координационных соединений никеля(II) с 3,5-динитро-2-пиридонатными анионами

Николаева А.Д.^{1,2}, Никифорова М.Е.², Кискин М.А.², Сидоров А.А²., Еременко И.Л.²

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
anastasia.nikolaevad@gmail.com

Химия координационных соединений с органическими веществами охватывает фундаментальные проблемы органической, неорганической и координационной химии и основные задачи которой – синтез новых комплексов для получения веществ с заданными свойствами.

Эффективным подходом к синтезу координационных соединений является использование разнообразных органических молекул, проявляющих мостиковую функцию, в котором атом углерода связывает два различных донорных центра, например, азот и кислород. К такому мостиковому лиганду относится 2-гидроксилипидин и его производные, анионная форма которого может максимально связывать до четырех атомов металла.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры новых гомометаллических координационных соединений никеля(II) с 3,5-динитро-2-пиридонатными анионами.

В зависимости от условий при взаимодействии хлорида никеля(II) и 3,5-динитро-2-гидроксилипидина (Hdnhp) в присутствии депротонирующего агента получены моно- $[\text{Ni}(\text{dnhp})_4](\text{Et}_3\text{NH})_2$ и четырехъядерный $[\text{Ni}_4(\text{OMe})_4(\text{dnhp})_4(\text{MeOH})_4]$ комплексы.

Предварительное введение дополнительных N-донорных лигандов (2,2'-бипиридина (bpy) и 1,10-фенантролина(phen)) приводит к образованию близких по строению моноядерных комплексов – $[\text{Ni}(\text{dnhp})_2(\text{bpy})(\text{DMSO})]$ и $[\text{Ni}(\text{dnhp})_2(\text{phen})(\text{DMSO})]$ соответственно.

Строение всех выделенных соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Исследование противовирусной активности производных клозо-декаборатного аниона с биологически активными функциональными группами

Новиков С.С.¹, Матвеев Е.Ю.^{1,2}, Гараев Т.М.³, Авдеева В.В.², Жижин К.Ю.^{1,2}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, Москва, Россия
exsergion@gmail.com

Производные клозо-декаборатного аниона привлекают внимание исследователей благодаря их широкому применению в науке, технике и медицине. [1] Особый интерес вызывают соединения, содержащие пендантные функциональные группы, в их качестве которых могут выступать различные фрагменты органических молекул, которые дистанцированы от борного кластера алcoxильной спиральной цепью. [2] Такая специфическая структура определяет их уникальные химические свойства, в том числе потенциальную биологическую активность.

Данное исследование направлено на синтез производных клозо-декаборатного аниона с раскрытым 1,4-диоксановым заместителем и биологически активными пендантными группами ($-\text{NH}-\text{NH}_2$, $-\text{OOC}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{COOH}$, $-\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$ и $-\text{SH}$), а также изучение потенциала ингибирования данными соединениями процесса репликации рабдовируса, коронавируса (SARS-CoV-2) и вируса гриппа А.

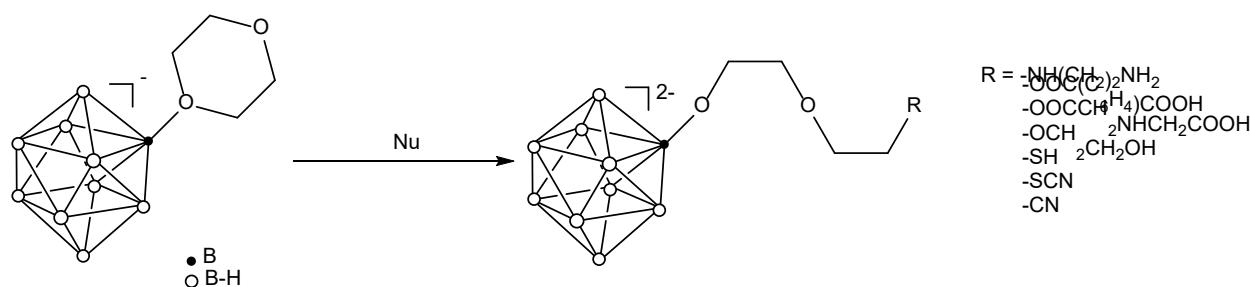


Рис. 1. Схема синтеза производных клозо-декаборатного аниона с биологически активными пендантными группами.

Проведение биологических исследований показало, что полученные соединения обладают крайне низкой цитотоксичностью ($\text{ЦТ}_{50} \sim 1000$ мкг/л). Стоит отметить, что производные, содержащие «атакующие» (warhead) $-\text{CN}$ – и $-\text{SCN}$ –группы, проявляют наилучшую противовирусную активность в отношении современного штамма вируса SARS-CoV-2 (IC_{50} 312 и 625 мкг/мл соответственно).

[1] Hu, K., Yang, Z., Zhang, L., Xie, L., Wang, L., Xu, H., Zhang, M. R., Radiat. Oncol., 2020, 405, 213139

[2] E. Yu. Matveev, V. Ya. Levitskaya, S. S. Novikov, A. I. Nichugovskii, I. E. Sokolov, S. V. Lukashevich, A. S. Kubasov, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, 2022, Russ. J. Inorg. Chem., 67, 1717–1727.

Структура и химические превращения биметаллических комплексов платины с барием

Огаркова Н.К.^{1,2}, Сосунов Е.А.^{1,3}, Якушев И.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
ogarkova-nadya00@mail.ru

Гетерометаллические комплексы привлекают внимание благодаря их применению в качестве материалов с новыми катализитическими, магнитными, электронными и оптическими свойствами, которые также служат эффективными предшественниками биметаллических нанесенных катализаторов [1].

В результате взаимодействия тетраацетат-мостикового комплекса $\text{PtBa}(\text{OOCCH}_3)_4 \times 4\text{HOOCCH}_3$ [2] с фенантролином и бипиридином в среде хлористого метилена были получены следующие соединения: $\text{PtBa}(\text{OOCCH}_3)_4(\text{phen})_2$ (**I**) и $\{\text{Pt}_4\text{Ba}_3(\text{OOCCH}_3)_{16}\text{Pt}(\text{bipy})_2\}_n$ (**II**). В зависимости от лиганда, структурный мотив «китайского фонарика» исходного ацетатного комплекса или сохраняется, и N-донорный лиганд координируется с атомом бария (Рис. 1), что противоречит теории жестких и мягких кислот и оснований Льюиса и Бренстеда, или происходит существенное перестроение структуры комплекса с образованием гетерометаллического катионно-анионного комплексного 1D полимера (Рис. 2).

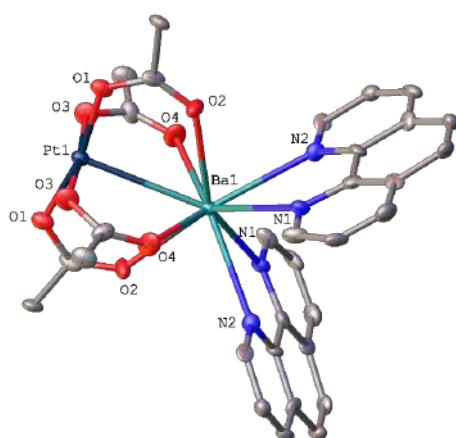


Рис 1. Структура $\text{PtBa}(\text{OOCCH}_3)_4\text{phen}_2$

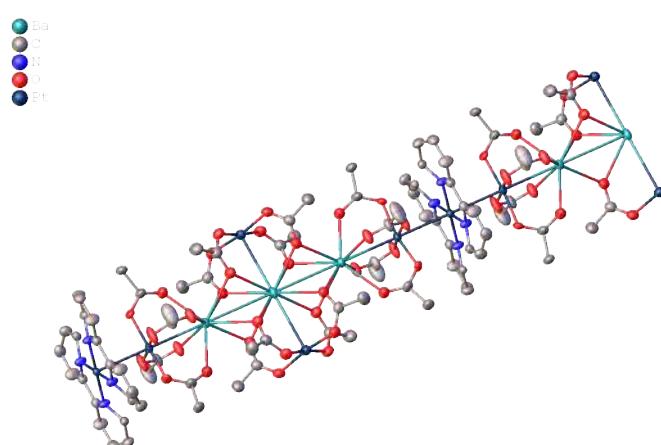


Рис 2. Структура $\{\text{Pt}_4\text{Ba}_3(\text{OOCCH}_3)_{16}\text{Pt}(\text{bipy})_2\}_n$

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] Mazzuca L., Cañadillas-Delgado L., Rodríguez-Velamazán J.A., Fabelo O., Scarrozza M., Stroppa A., Picozzi S., Zhao J.-P., Bu X.-H., Rodríguez-Carvajal J. Magnetic Structures of Heterometallic M(II)–M(III) Formate Compounds, 2017, T. 56, N 1, C. 197-207.

[2] Stolarov I.P., Yakushev I.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Vargaftik M.N. First Platinum (II)–Alkaline-Earth Acetate-Bridged Complexes $\text{Pt}(\mu\text{-OAc})_4\text{M}(\text{AcOH})_4$ (M = Ca, Sr, Ba), 2018, No. 28, P. 200-201.

Синтез новых сложных оксидов в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Омельянюк В.С.^{1,2}, Попова Е.Ф.², Егорышева А.В.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
leravergey15@gmail.com

Термобарьерные покрытия (ТБП) широко используются для защиты металлических деталей газотурбинных двигателей от разрушения при работе в условиях высоких температур. Необходимость разработки новых керамических материалов с низкой теплопроводностью, высокой стабильностью и долговечностью при высоких температурах связана с возрастанием требований от разработчиков газовых турбин. Недавно соединение Y_2FeTaO_7 было предложено в качестве перспективного ТБП с улучшенными функциональными характеристиками по сравнению с наиболее часто используемым диоксидом циркония, стабилизированным иттрием и содержащим 7-8 мас.% Y_2O_3 (YSZ). Для данного соединения уже изучены механические и термические свойства, однако нет достаточно информации о его физико-химических свойствах, в частности нет данных о существовании твердых растворов на его основе, и, соответственно, о структурных трансформациях. В связи с этим выделяется следующая цель данной работы: поиск и синтез новых сложных оксидов в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Методом соосаждения аммиаком из спиртовых растворов нитратов железа, иттрия и хлорида tantalа с последующим отжигом осадка были синтезированы сложные оксиды в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Методом перекрещивающихся разрезов построено изотермическое сечение системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области при 1200°C. Установлено существование области твердого раствора $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ (A), $x = 0\text{-}0.2$, крайней точкой которого (при $x = 0$) является уже известное соединение Y_2FeTaO_7 . Ранее было показано, что Y_2FeTaO_7 является слоистым соединением с пирохлороподобной структурой пр. гр. R-3. Анализ данных дифракции синхротронного рентгеновского излучения показал, что вхождение дополнительных ионов железа в $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_{7-\delta}$ приводит к структурному переходу пр. гр. $R-3 \leftrightarrow$ пр.гр. $P3_121$ при $x=0.1$. С помощью XANES и Мессбауэровской спектроскопии было выявлено присутствие железа в двух степенях окисления Fe^{3+} и Fe^{4+} для R-3. Также, было обнаружено новое соединение YFeTa_2O_8 , структура которого уточняется. Установлено, что это соединение существует в узкой области температур (1000-1200°C).

Комплексообразование в системах, содержащих тригидрат ацетилацетонат эрбия(III) и бромуксусные кислоты

Петрова Ю.Р.¹, Гавриков А.В.¹, Илюхин А.Б.¹

¹Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН
yui.p.r@yandex.ru

Интерес исследователей к комплексам лантанидов связан с возможностью использования люминесцентных, магнитных и других свойств этих веществ для создания функциональных материалов для медицины, катализа и т.д.

Одним из удобных способов варьирования строения – а значит, и функциональных свойств – комплексов лантанидов является комплексообразование в системах типа « $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{RCOOH} / \text{L} / \text{Solv}$ » (acac^- – ацетилацетонат анион, RCOOH – одноосновные карбоновые кислоты, L – добавочные лиганды, Solv – растворители), позволяющее получать комплексы $[\text{Ln}(\text{acac})_{3-x}(\text{RCOO})_x\text{L}_y]_n \cdot z\text{Solv}$ различной ядерности и размерности с заданным соотношением $\text{acac}^- : \text{RCOO}^-$. Это выгодно отличает данный метод от классических методик, позволяющих получать практически только *трикс*-карбоксилаты. Кроме того, сохраняется возможность модификации строения (а, значит, и целевых свойств) комплексов путем варьирования условий синтеза. Однако успешная реализация такой модификации невозможна без тщательного изучения комплексообразования в каждой конкретной системе.

В данной работе начато изучение комплексообразования в системах, содержащих $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и бромуксусные кислоты. Интерес к таким системам связан с малой изученностью (2 известных комплекса на 2023 г.) бromoацетатных комплексов лантанидов. Обсуждается влияние условий синтеза на состав и строение продуктов. В системе на основе CHBr_2COOH установлено образование комплекса $[\text{Er}_2(\text{acac})_4(\text{Br}_2\text{CHCOO})_2(\text{PrOH})_2] \cdot 2\text{PrOH}$ (рис 1, 1). Интересно, что в системах на основе CBr_3COOH , в зависимости от условий синтеза, образуются гидроксокомплексы $[\text{Er}_4(\text{acac})_{10}(\text{OH})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ (рис 1, 2) и $[\text{Er}_9(\text{acac})_{16}(\text{OH})_{10}] \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (рис 1, 3). Таким образом, показано существенное влияние на комплексообразование в этих системах гидролитических/сольволитических процессов.

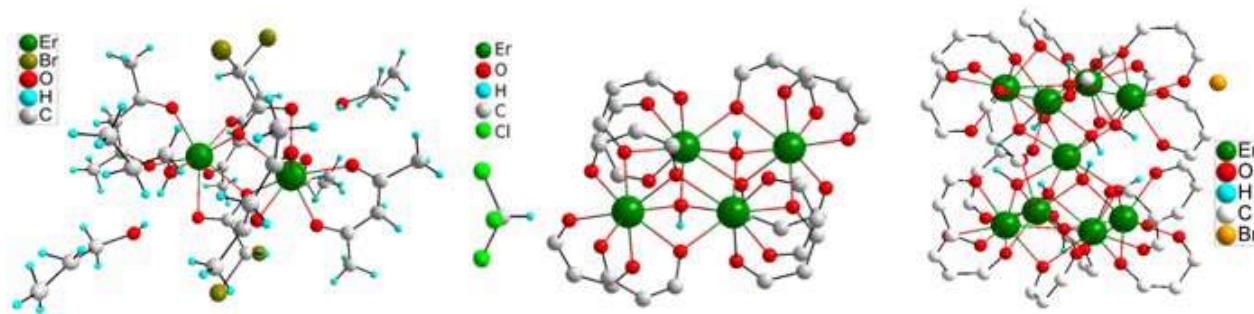


Рис 1. Молекулярная структура комплексов 1 (слева), 2 (в центре) и 3 (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-73-10189.

Гетерометаллические комплексы $\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{Zn},\text{Ni}}\}$: синтетические подходы, структурная организация, спектроскопия Мессбауэра, катализитические свойства

Попов А.В.^{1,2}, Аляев Н.Е.^{1,2}, Шмелев М.А.², Еременко И.Л.², Луценко И.А.²

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Россия

²МИРЭА, Россия

garrusv@list.ru

Гетерометаллические координационные соединения железа(III) с разнообразными *d*-металлами (Ni, Co, Cd, Zn и др.) интересны с разнообразных функциональных точек зрения – являются активными блоками при создании материалов с магнитными характеристиками (важную роль играет наличие высокоспиновых ионов), могут выступать в качестве предшественников (прекурсоров) получения сложных оксидов, используемых в катализе. Однако, на сегодняшний день не существует гетерогенно-катализитических систем для проведения реакций, например, селективного гидрирования непредельных углеводородов (тетрагидроцикlopентадиен, пинан, циклодекан) водородом в мягких условиях. Поэтому целью данного исследования является разработка синтетических подходов к созданию гетерометаллических комплексов с ядром $\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{Zn},\text{Ni}}\}$ в качестве прекурсоров (предшественников) активной металлической фазы.

Использование ионнообменной реакции между солями металлов, щелочи и пивалиновой кислотой (HPiv), последующего твердофазного термолиза и аддуктообразования с N-донорными лигандами - имидазолами (имидацол – imid, метилимидазол - mimid), 3-аминопиридином (NH₂-py), диметилпиразолом (dmpz) получены комплексы $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_7(\text{imid})_2]$ (**1**), $[\text{Fe}_5\text{NiO}_2(\text{Piv})_7(\text{mimid})_4]$ (**2**), $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_7(\text{NH}_2\text{-py})_2]$ (**3**), $[\text{Fe}_4\text{Zn}_2(\text{Piv})_{10}\text{O}(\text{OH})_2(\text{dmpz})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) комплексы. Для всех получен соединений расшифрованы структуры методом рентгеноструктурного анализа (PCA). По данным PCA комплексы **1** - **3** образованы трехъядерными фрагментами $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ (**1**, **3**) или $\{\text{Fe}_2\text{NiO}\}$ (**2**), в которых координационные числа (КЧ) железа и никеля равны 6. В комплексе **4** металлооксидный фрагмент образован четырьмя катионами Fe^{3+} и двумя Zn^{2+} , окруженные Piv-анионами. Атомы цинка монодентатно координируют два фрагмента dmpz (рис. 1а).

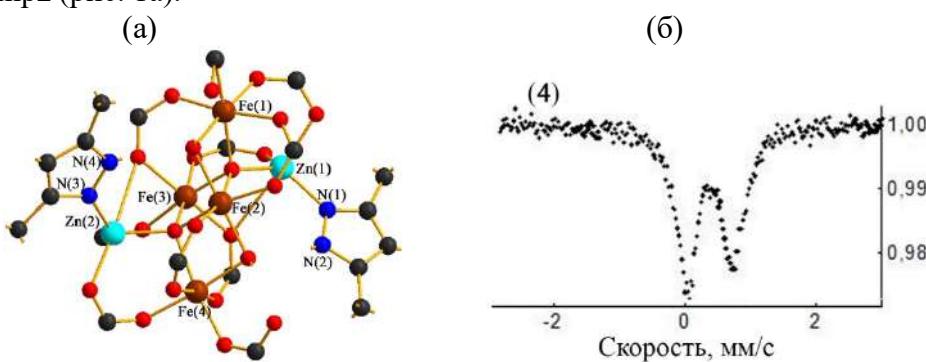


Рис. 1 – (а) – Молекулярная структура 4; (б) спектр Мессбауэра 4

Методом спектроскопии Мёссбауэра были исследованы степени окисления и спиновое состояние катионов железа в комплексе **4**. Спектр Мёссбауэра при комнатной температуре в нулевом магнитном поле представляет собой одиночный дублет (рис. 1б). Значения изомерного сдвига (δ 0.43 мм/с) и квадрупольного расщепления (Δ 0.66 мм/с) в спектре Мёссбауэра **4** позволяют сделать вывод о наличии только высокоспиновых ионов железа(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода или азота, что согласуется с рентгеноструктурными данными. Испытания каталитической активности процессов гидрирования непредельных углеводородов были проведены для комплексов **1** и **3**.

Особенности синтеза феррограната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ методом сжигания геля

Романова Е.С., Цепаев П.А., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
katrin.s.romanova@gmail.com*

Методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и ИК-спектрального анализа исследованы образцы порошкообразного феррограната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ЖИГ), полученного методом сжигания геля при использовании в качестве восстановителя лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (ч.д.а), либо глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) (ч.д.а), либо мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (ч.д.а), либо поливинилового спирта ($(\text{CH}_2\text{CHON})_n$) (ч.д.а) с последующей кристаллизацией в атмосфере воздуха при 850°C .

В результате синтеза получились мелкодисперсные порошки коричневого цвета, которые после охлаждения перетирали с помощью шаровой мельницы и отжигали при 850°C (4 часа) в муфельной лабораторной печи.

По данным РФА было установлено, что при использовании в качестве восстановителя лимонной кислоты получается однофазный, наноразмерный порошок без углеродосодержащих примесей (рис.1.1). При использовании в качестве восстановителя поливинилового спирта (рис.1.2) или глицина (рис.1.3) присутствуют небольшие по интенсивности посторонние пики, которые соответствуют YFeO_3 со структурой перовскита. Рефлексы, соответствующие Fe_2O_3 и YFeO_3 присутствуют на рентгеноGRAMме образца, где в качестве восстановителя использовали мочевину.

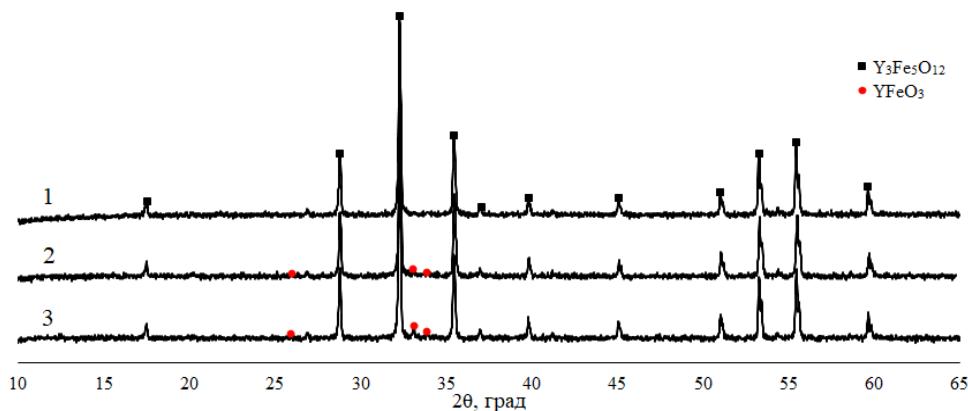


Рис. 1. Данные РФА для феррогранатов, полученных при использовании в качестве восстановителя лимонной кислоты (1), поливинилового спирта (2), глицина (3).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН*

Структурное разнообразие смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с производными бензимидазола различной модификации и клозо-декаборатным анионом

**Савичева М.Д.¹, Никифорова С.Е.², Кубасов А.С.², Гоева Л.В.², Яржемский В.Г.³,
Малинина Е.А.², Кузнецов Н.Т.²**

¹МИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

²Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

³Лаборатория квантовой химии ИОНХ РАН

savicheva22mlb@gmail.com

В ходе систематического исследования получен и охарактеризован, в том числе методом рентгеноструктурного анализа, ряд новых комплексов цинка(II) и кадмия(II) с производными бензимидазола с различной линкерной группой ($-\text{CH}=\text{N}-\text{(L}^1\text{)}$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{(L}^2\text{)}$ или $-\text{N}=\text{CH}-\text{(L}^3\text{)}$) и клозо-декаборатным анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Рассмотрены особенности строения полученных соединений, в частности различный тип координации кластерного аниона бора: по апикальному или экваториальному ребру полиэдра, а также впервые полученная для комплексов цинка(II) и кадмия(II) с клозо-декаборатным анионом граневая координация.

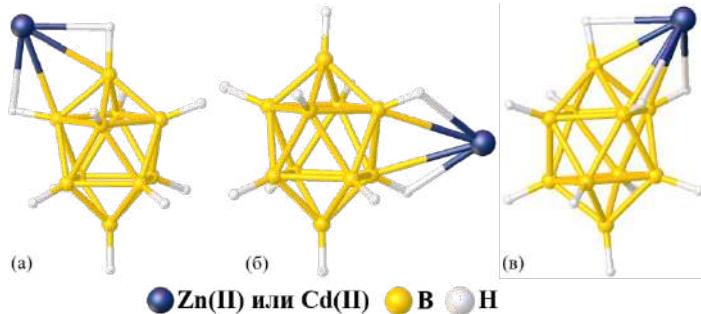


Рис. 1. Реализованные способы координации аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.

Определены условия формирования комплексов с координированным анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. В частности, для цинка(II) это стало возможным либо при использовании лиганда с $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ линкерной группой, либо в случае деградации лиганда L^3 по $-\text{N}=\text{CH}-$ группе в ходе комплексообразования. В случае кадмия(II) независимо от используемого лиганда L получены комплексы с координированным кластерным анионом, при этом использование объемных лигандов L^1 и L^2 привело к образованию комплексов с апикальной или экваториальной реберной координацией кластера, а деградация лиганда L^3 позволила реализовать координацию по грани полиэдра.

Впервые для комплексов кадмия(II) с различной координацией аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ проведена корреляция экспериментально и теоретически полученных ИК-спектров. На основании полученных результатов показана возможность идентификации граневой координации кластерного аниона методом ИК-спектроскопии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИОНХ РАН
в области фундаментальных научных исследований*

Новые арил-замещенные фосфолы на основе никельорганических сигма-комплексов: синтез, свойства

Сахапов И.Ф., Загидуллин А.А., Гафуров З.Н., Яхваров Д.Г

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Россия 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8
sakhapovilyas@mail.ru*

Использование никельорганических сигма-комплексов в реакциях образования связи Р–С является перспективным «зеленым» методом синтеза фосфорорганических соединений, которые широко используются в катализе и биохимии. [1] Фосфорорганические π -сопряженные материалы являются ценным дополнением к набору строительных блоков для молекулярной электроники. Фосфолы, пятичленные $\delta\pi$ -системы с одним или несколькими атомами фосфора, являются наиболее широко изученными Р-гетероциклами благодаря их интересным электронным свойствам, включая высокие электроноакцепторные и электронотранспортные способности.

В данной работе изучена реакционная способность электрохимически синтезированных никельорганических комплексов типа $[NiBr(Aryl)(bpy)]$ по отношению к 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиениду, что приводит к образованию недоступных ранее 1-арил-1,2-дифосфолов, за счет образования новой связи Р–С путем переноса ароматического фрагмента комплекса на один из атомов фосфора 1,2-дифосфолида. [2] Были исследованы электрохимические свойства, люминесценция, квантово-химические расчёты. Для установления разницы свойств арилированных дифосфолов от алкилированных в данной работе сравнивается влияние Р-алкильных и Р-арильных молекул на геометрию, фотофизические и электрохимические свойства 1-R-1,2-дифосфолов. [3]

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда,
грант № 22-73-00030*

[1] Zagidullin, A.A.; Sakhapov, I.F.; Miluykov, V.A.; Yakhvarov, D.G. Nickel complexes in C–P bond formation. — Molecules, 2021, 26, 5283.

[2] Sakhapov, I.F.; Zagidullin, A.A.; Gafurov, Z.N.; Khismatova, D.K.; Zaripov, R.B.; Kagilev, A.A.; Kanyukov, A.O.; Zueva, E.M.; Petrova, M.M.; Litvinov, I.A.; Miluykov, V.A.; Shmelev, A.G.; Sinyashin O.G. and Yakhvarov, D.G. Aryl group transfer and C–P bond formation in the reaction of organonickel complexes with sodium 3,4,5-triphenyl-1,2-diphospholide. — New Journal of Chemistry, 2024, 48(4), 1559–1566.

[3] Zagidullin, A.A.; Sakhapov, I.F. Saitova, A.M.; Gerasimova, T.P.; Gafurov, Z.N.; Kagilev, A.A.; Morozov, V.I.; Zueva, E.M.; Khismatova, D.K.; Miluykov, V.A.; Shmelev, A.G.; Yakhvarov, D.G. Influence of the substituent on physicochemical properties of 1-R-1,2-diphospholes: theoretical and experimental study. — Journal of Organometallic Chemistry, 2024 (in print).

Синтез биметаллического металлоорганического каркасного соединения в качестве катализатора для высокотемпературных органических реакций

Селиванова М.М., Зайцева Ю.М., Смирнова С.С., Анистратов Н.А., Маркова Е.Б.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», Россия, Москва
1132226414@pfur.ru

Металлорганические каркасные соединения – Metal-Organic Frameworks – MOFs – сетчатые твердые тела, состоящие из неорганических узлов (таких как атомы металлов) и органических линкеров с большой площадью сосредоточили на себе внимание в качестве потенциальных катализаторов благодаря высокой плотности активных центров [1]. В данной работе был реализован синтез биметаллического MOF на основе гадолиния и европия – GdEuBTC (здесь и далее BTC 1,3,5-бензолтрикарбоксилат-анион) и была проведена теоретическая оценка возможности его использования в качестве катализатора для высокотемпературных органических реакций. GdEuBTC был получен гидротермальным методом в условиях повышенного давления и при $T=130^{\circ}\text{C}$.

Данный образец был охарактеризован методом порошковой дифракции рентгеновского излучения, проведённым на приборе PowDix 600, из чего можно сделать вывод о его однофазности (рис. 1а). Также с помощью рентгенофлуоресцентного спектрофотометра Clever-C31 было доказано эквиватомное распределение массовых процентов между выбранными редкоземельными металлами (рис. 1б)

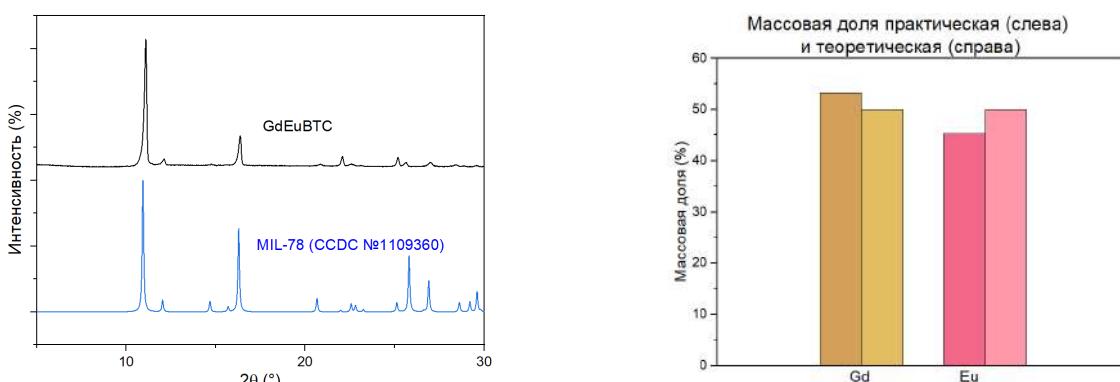


Рис. 1. а – дифрактограмма образцов: верхняя – GdEuBTC, нижняя – MIL-78-1109360;
б – массовая доля Gd и Eu в полученном MOF

Об использовании биметаллических MOF в качестве катализаторов сообщают исследователи [2]. Композит Ni-MFU-4I, схожий с данным образцом по структурным характеристикам, был использован в реакции димеризации этилена, и его применение показало селективность 96,5% по обоим продуктам.

[1] Yang D., Gates B. C. Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research – Acs Catalysis, 2019.

[2] Metzger E. D. et al. Selective dimerization of ethylene to 1-butene with a porous catalyst – ACS central science, 2016.

Замещение свинца кальцием в структуре $Pb_8M_2(PO_4)_6$ ($M = Na, K$) и его влияние на электрофизические свойства твердых растворов

Сидоренко А.О.¹, Игнатов А.В.¹, Чебышев К.А.²

¹ ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия
zhegailoalisa@mail.ru

Твердые растворы на основе соединений со структурой апатита привлекают внимание благодаря подвижности ионов в каналах структуры. В зависимости от состава данные соединения могут проявлять кислород-ионную проводимость ($La_{10}(SiO_4)_6O_3$, $La_{10}(GeO_4)_6O_3$ [1]), протонную ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{9.5}Na_{0.5}(PO_4)_6(OH)_{1.5}$) или электронно-ионную $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (e^- и OH^-) [2]. При этом лакунарные фосфаты свинца-натрия $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ обладают проводимостью по катионам натрия [3],

В данной работе исследовано замещение свинца на кальций в двойных фосфатах свинца и щелочного металла со структурой лакунарного апатита ($Pb_8M_2(PO_4)_6$, где $M = Na, K$), а также электрофизические свойства образующихся твердых растворов.

Изоморфное замещение свинца на кальций в системах $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ и $Pb_{8-x}Ca_xK_2(PO_4)_6$ проходит в области составов $x \leq 5$ и $x \leq 6$ соответственно. Введение кальция приводит к нелинейному уменьшению параметра c элементарной ячейки, что может быть обусловлено преимущественным его распределением в положение 4f кристаллической структуры, которое заполняется первым. После заполнения ионами кальция позиции 4f начинается заполнение положения 6h. В лакунарных апатитах устойчивость кристаллической структуры достигается расположением неподеленных электронных пар катионов в положении Me(2) в большом канале структуры. Вероятно, замещение свинца в положении 6h более, чем на половину приводит к критическому уменьшению электронной плотности в канале и разрушению структуры апатита, что обуславливает предел замещения свинца на кальций.

Анализ изменения межатомных расстояний в полиэдрах структуры твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xM_2(PO_4)_6$ показывает, что замещение свинца на кальций приводит к существенному сжатию канала структуры (расстояния Pb(2)–Pb(2) уменьшаются), что приводит к уменьшению проводимости образцов при увеличении степени замещения свинца на кальций.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012400342-7).

[1] Benmoussa H. Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite / H. Benmoussa et al // *Mat. Res. Bull.* – 2000. – Vol. 35. – P. 369 – 375.

[2] Laghzizil A. Electrical behavior of hydroxyapatites $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ($M = Ca, Pb, Ba$) / A. Laghzizil et al // *Mat. Res. Bull.* – 2001. – Vol. 36. – P. 953 – 962.

[3] Chakroun-Ouadhour E. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite / E. Chakroun-Ouadhour // *Mat. Res. Bull.* – 2008. – Vol. 43. – P. 2451 – 2456.

Синтез ферроценсодержащих порфиринов, связанных через гетероциклический линкер по реакции Михаэля

Филимошкина В.А.¹, Рогаткина Е.Ю.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

²Лаборатория механизмов реакций ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмиянова

filimoshkina.veronika@mail.ru

Ферроценомодифицированные порфирины – это перспективные соединения, обладающие рядом уникальных свойств. Исследования последних 10 лет выявили высокий цитотоксический эффект у данных соединений по отношению к широкому спектру бактериальных и грибковых инфекций под действием ультразвука [1]. Эти результаты указывают на потенциальную возможность применения ферроценпорфиринов в качестве сенсибилизаторов для сонодинамической терапии [2]. В представленной работе предложены подходы к синтезу ферроценомодифицированных порфиринов, где ферроценовый фрагмент связан через гетероциклический линкер по реакции Михаэля (рис. 1). Основными компонентами для получения целевых продуктов **4a–b** выступают ферроцинилгетероциклические соединения и малеимидсодержащий порфирин.

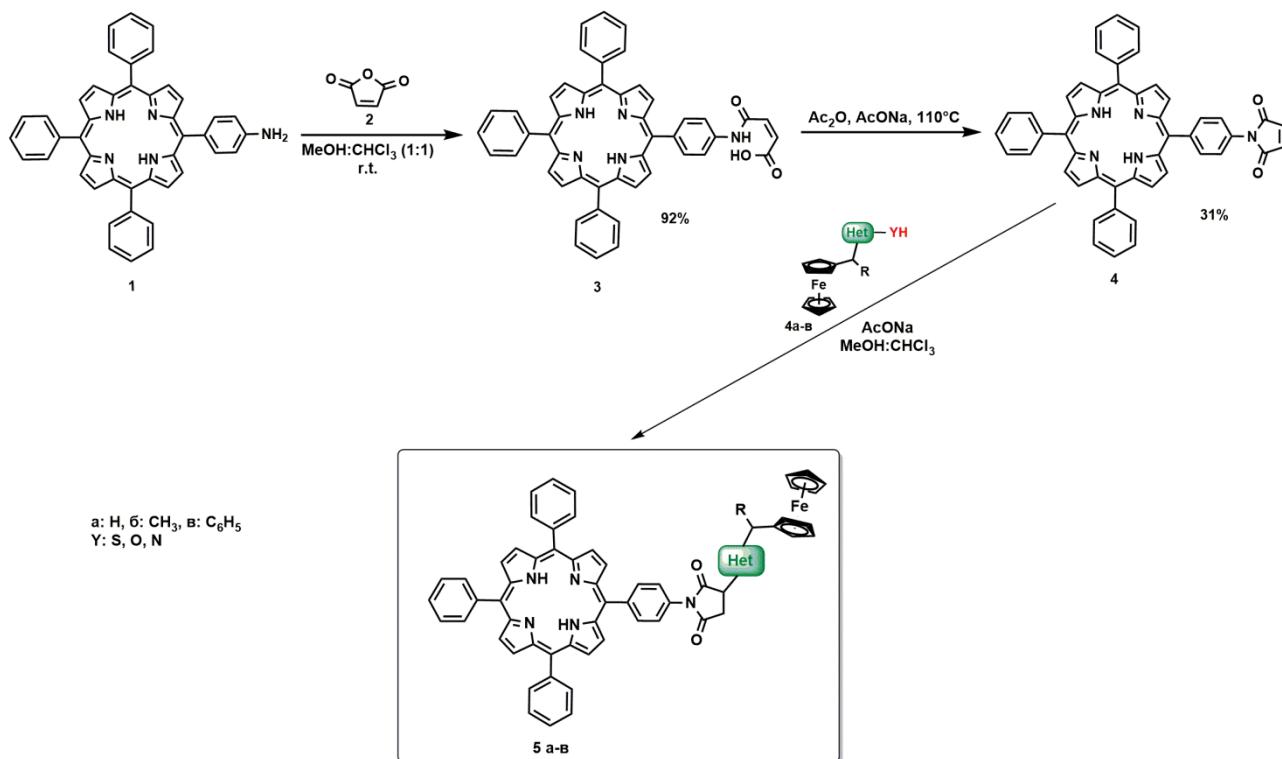


Рис. 1. Синтез ферроценомодифицированных порфиринов с гетероциклическим линкером

[1] Lippert R., Vojnovic S., Mitrovic A., Jux N., Ivanovic' -Burmazovic' I., Vasiljevic B., Stankovic N. Effect of ferrocene-substituted porphyrin RL-91 on Candida albicans biofilm formation. // Bioorg. Med. Chem. Lett. **2014**, 24, 3506–3511.

[2] Rogatkina E.Yu., Rodionov A.N, Mazina S.E., Simenel A.A. Synthesis and ultrasound mediated antibacterial activity of ferrocene-triazole-porphyrin derivative. // J. Porphyrins Phthalocyanines. **2021**, 25, 31–36

Новый гомологический ряд структур: синтез и структура интерметаллидов $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Al} \cdot n(\text{LaNi}_2\text{Al})$ ($n = 0 \div 3, \infty$)

Чернышев И.В., Турсина А.И., Нестеренко С.Н.

Лаборатория физико-химического анализа
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва.
il86.chernyshev@gmail.com

В тройной системе La-Ni-Al на настоящий момент описано 13 тройных соединений, но при этом строение системы не описано в полном интервале концентраций. В ходе изучения фазовых равновесий в системе было установлено существование трех новых соединений с относительно большим содержанием никеля. Структуры определены из дифракционных рентгеновских данных: LaNi_2Al - $R\bar{3}m$, $a = 4.2107(9)$, $c = 14.5871(19)$ Å; $\text{La}_4\text{Ni}_{6+x}\text{Al}_{3-x}$ - $C2/m$, $a = 10.226(4)$ Å, $b = 4.198(2)$ Å, $c = 12.663(2)$ Å, $\beta = 111.20(2)^\circ$; $\text{La}_5\text{Ni}_{8+x}\text{Al}_{4-x}$ - $C2/m$, $a = 10.169(5)$ Å, $b = 4.1940(15)$ Å, $c = 15.347(3)$ Å, $\beta = 91.29(4)^\circ$.

Новые интерметаллические соединения LaNi_2Al , $\text{La}_4\text{Ni}_{6+x}\text{Al}_{3-x}$ ($x=0.3$) and $\text{La}_5\text{Ni}_{8+x}\text{Al}_{4-x}$ ($x=0.34$), а также известные на сегодняшний день $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ и $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$ образуют гомологический ряд структур $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Al} \cdot n(\text{LaNi}_2\text{Al})$ ($n = 0 \div 3, \infty$) путем последовательного добавления одного блока “ LaNi_2Al ” к предыдущему члену семейства. Соединения-прародители - $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ ($n = 0$) и LaNi_2Al ($n = \infty$) - являются первым и последним членами семейства, соответственно. Координационное окружение каждого вида атомов в структурах срастания идентично окружению в соединениях-прародителях.

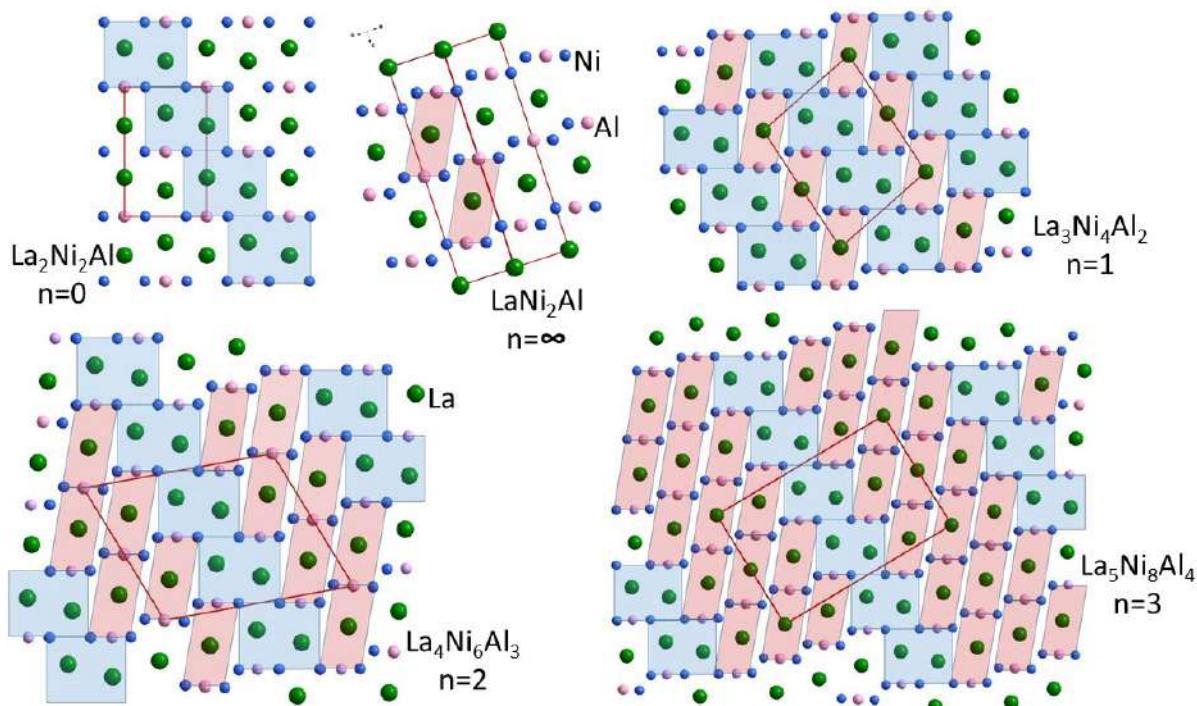


Рис. 1. Проекции структур $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Al}$, $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$, $\text{La}_4\text{Ni}_6\text{Al}_3$ и $\text{La}_5\text{Ni}_8\text{Al}_4$ вдоль короткой оси ячейки и структуры LaNi_2Al вдоль [110]. Слои “ $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ ” выделены голубым цветом, слои “ LaNi_2Al ” - розовым. Элементарные ячейки обозначены красным.

Периферически и непериферически замещённые металлокомплексы фталоцианинов цинка и магния, содержащие 4-бром-2-((4-метоксифенил)диазенил)фенокси)группу

Шишилова А.А., Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Вашиурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия.
shishlova.a.anzhela@gmail.com

Введение красителей на периферию фталоцианинового макроцикла позволяет расширить диапазон светопоглощения, что позволяет использовать их в фотодинамической терапии благодаря своим фотосенсибилизирующими свойствам из-за присутствия ряда диамагнитных центральных металлов, таких как Zn или Mg, которые усиливают фототоксичность фталоцианинов. Химическая модификация периферии макроцикла фталоцианина позволяет улучшить растворимость целевых комплексов и избежать агрегации. Целью данной работы является получение и исследование спектральных свойств фталоцианинов цинка и магния, содержащих азохромофор. Синтез металлокомплексов осуществляли темплатной конденсацией соответствующего фталонитрила с ацетатом цинка или магния при 190 °C. Разделение полученных продуктов проводили с привлечением колоночной хроматографии на силикагеле.

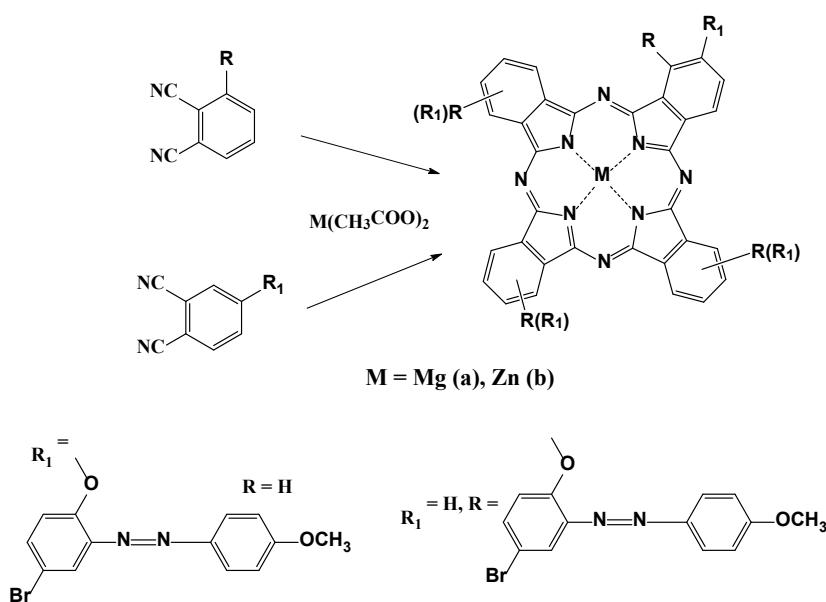


Схема синтеза

Идентификацию состава и структуры данных соединений проводили с помощью физико-химических методов. Изучены их спектральные характеристики синтезированных комплексов. Определены квантовый выход люминесценции и образования синглетного кислорода. Показано, что при переходе от непериферически замещенных Рс к периферически замещенным снижаются значения квантовых выходов образования синглетного кислорода, но возрастают квантовые выходы и времена жизни люминесценции.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

Исследование координационных свойств неодима во фторидных средах методом отражательно-абсорбционной спектроскопии

Якушев Ю.А., Смирнова В.В., Волкович В.А.

Уральский федеральный университет, физико-технологический институт
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 21
togulruzka@gmail.com

Расплавленные электролиты на основе смесей LiF–BeF₂ (FLiBe) и LiF–NaF–KF (FLiNaK) представляют интерес в качестве основы топливных композиций для жидкосолевых ядерных реакторов. Для моделирования поведения солевого расплава в ходе реакторной кампании необходима всесторонняя информация об ионно-координационном состоянии и поведении всех компонентов топлива, включая продукты деления. К продуктам деления, образующимся с высоким выходом, относится ряд редкоземельных элементов, поэтому исследование их координационных свойств во фторидных системах представляет значительный интерес. Одним из способов исследования ионно-координационного состояния переходных металлов является анализ электронных спектров поглощения (ЭСП). Данный метод уже продемонстрировал свою эффективность при исследованиях координационных свойств f-элементов в хлоридных системах [1], а также оказался применим и для фторидных систем. В случае фторидных расплавов для регистрации ЭСП может быть использован метод абсорбционно-отражательной спектроскопии, примененный в настоящей работе. Были исследованы спектры растворов фторида неодима в расплавах на основе FLiNaK и FLiBe. Регистрацию спектров проводили при 500–700 °C для FLiNaK и 600–700 °C для FLiBe. Концентрацию неодима в расплаве варьировали от 8,5 до 16,5 мас. %. Пример ЭСП, зарегистрированных в расплавах различного состава, приведен на рис. 1.

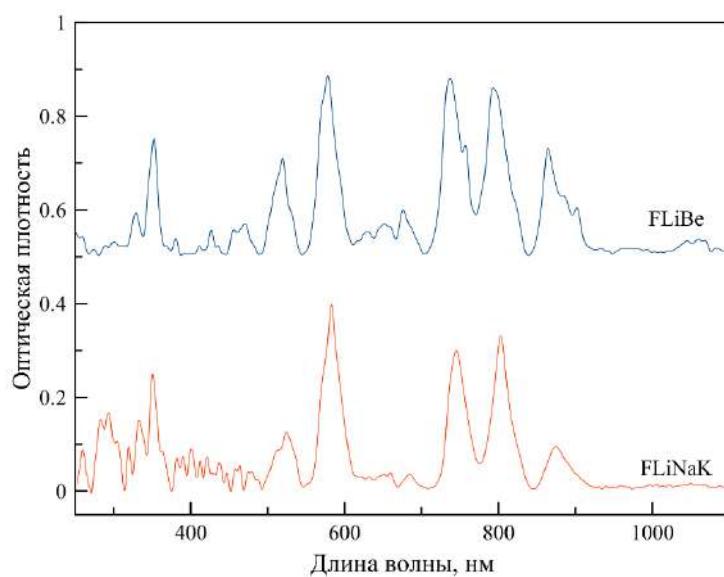
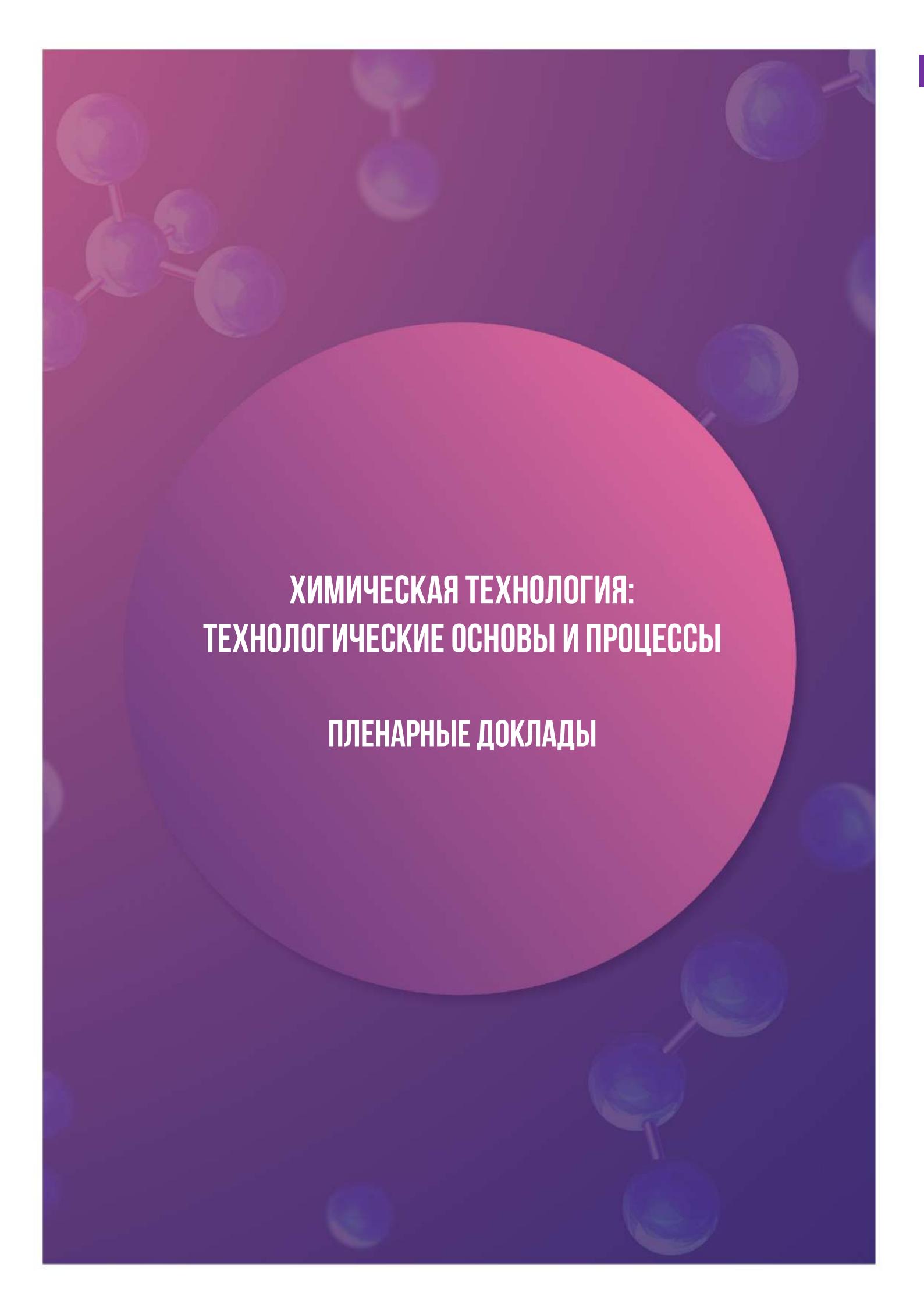


Рис. 4. ЭСП NdF₃ в расплавах FLiBe и FLiNaK при 600 °C и содержании NdF₃ 13,5 мас. %.

[1] Volkovich V. A. Electronic absorption spectra of rare earth (III) species in NaCl-2CsCl eutectic based melts // V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, S. M. Yakimov, [et al.] // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1767. P. 020023.



**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Новая ресурсосберегающая технология разделения и очистки перфторированных циклоалканов

Кисель А.В., Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашинин С.Я., Вошкин А.А.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
kisel.al@mail.ru

Перфтордекалин (ПФД) – перфторированный циклоалкан, широко использующийся в медицине и биохимии. ПФД получают фторированием декалина или нафталина. При этом происходит частичное разрушение углеродной цепи и образование перфторированных алициклических примесей. В рамках исследования нами были выделены из промышленной смеси чистые цис- и транс-ПФД, а также основные примеси, которые были нами идентифицированы как перфтор-(бутилциклогексан) (БЦГ) и перфтор-(7-метилбицикло [4.3.0]нонан) (МБЦГ). Последние также имеют собственную коммерческую ценность, ввиду чего актуальным становится поиск технологических решений, направленных как на интенсификацию процесса выделения ПФД, так и на получение в качестве дополнительных товарных продуктов МБЦН и БЦГ.

Нами было проведено исследование различных физико-химических свойств ПФД, БЦГ и МБЦН. Экспериментальными методами определено, что на первом этапе следует извлекать из смеси МБЦН методом ректификации. Для последующей доочистки получаемого МБЦН от примесей предложено использовать эффективный разделяющий агент – ацетон, позволяющий получать МБЦН чистотой до 99,8 % масс. На втором этапе, из смеси предложено извлекать БЦГ. Для интенсификации выделения БЦГ нами был подобран гетероазеотропообразующий агент – вода. Данный метод позволил получать БЦГ чистотой до 99,7%. Для дальнейшей очистки ПФД от БЦГ нами предложено комбинировать кристаллизацию и ректификацию, что позволяет получать ПФД с чистотой более 99,5% масс. Полученный таким образом ПФД представляет собой готовый коммерческий продукт, который для специфических задач может быть далее разделен на отдельные цис-ПФД и транс-ПФД. Комбинирование кристаллизации и ректификации позволило нам получить фракции цис-ПФД и транс-ПФД чистотой более 99,6 и 99,8 массовых %, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-29-00791
<https://www.rscf.ru/project/22-29-00791/>

[1] Kisel A.V., et. al. Perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane)Purification from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation Method // Eng. Proc. 2023, 37, 72. <https://doi.org/10.3390/ECP2023-14621>

[2] Polkovnichenko A.V., et. al. The Process of Isolation, Using Crystallization of Cis- and Trans-Isomers, of Perfluorodecalines from an Industrial Mixture of Electrochemical Fluorination of Napthaline // Eng. Proc. 2023, 37, 85. <https://doi.org/10.3390/ECP2023-14640>

Результаты физико-химического анализа образцов в процессе обогащения угля

Кучаров А.А., Юсупов Ф.М.

Института общей и неорганической химии АНРУз
sciuzb@mail.ru

Объем потребления угля во всем мире был спрогнозирован как в глобальном масштабе, так и отдельно, что указывает на то, что потребление угля будет стабильно расти в ближайшие 3 года. В настоящее время существует несколько энергетических ресурсов, в том числе высококачественный бурый уголь, который широко используется во многих отраслях промышленности мира (машиностроение, металлургия) в качестве энергоэффективного и недорогого топлива. Однако не весь добываемый уголь имеет высокое качество, некоторые из которых не могут использоваться в качестве топлива в промышленности из-за высокого уровня зольности [1]. В частности, ангренское месторождение угля в Узбекистане содержит около 2 миллиардов тонн различных видов бурого угля марки 2БР-Б2 и 2БОМСШ-Б2 с запасами в 1 миллион тонн, также не качественных. Изучены эффективность методов химической обработки для улучшения качества этих высокозольных типов бурого угля [2].

Сначала определено элементный состав горючей массы, химический состав негорючих минеральных веществ и технические показатели марки бурого угля 2БР-Б2 и 2БОМСШ-Б2 (таблица-1).

Таблица 1
Технический и элементный анализ марки бурого угля 2БР-Б2 и 2БОМСШ-Б2

Вид анализа	Наименование показателя	2БР-Б2	2БОМСШ-Б2
Технический анализ	Влага аналитическая, %	11.5	14.2
	Зольность, Ad, %	48.09	52.44
	Высшая теплота сгорания, ккал/кг	1610-2450	1540-2380
Элементный состав, %	Углерод	63-77	60-75
	Кислород	16-28	17-34
	Водород	4.0-6.3	4.2-5.8
	Азот	0.7-1.4	0.5-1.5
	Сера	0,1-1,8	0,1-1,8
Химический состав золы, %	SiO ₂	58.1	66.9
	Fe ₂ O ₃	2.1	1.6
	Al ₂ O ₃	27.6	18.2
	CaO	8.4	7.9
	MgO	1.8	2.3
	Na ₂ O	0.6	0.9
	K ₂ O	1.2	0.7

Технический анализ показал, что марки бурого угля 2БР-Б2 и 2БОМСШ-Б2 имеют низкую теплоту сгорания и большое количество негорючих веществ.

Большая часть угольной золы состоит из оксидов кремния, алюминия и кальция, и в нашей последующей работе (при обогащении угля) мы можем уменьшить золу очистки угля от этих соединений и улучшить качеству исходного угля.

В исследовании определено марки бурого угля 2БР-Б2 и 2БОМСШ-Б2 низкоуглеродистый (60-75%) и, следовательно, скорость сжигания угля низкая, и мы увеличиваем теплоту сгоранию за счет увеличения процентное содержания углерода. Первичную оценку обогатимости полезного ископаемого и предельно возможные технологические показатели определяют на основе гранулометрического

и фракционного (гравитационного, магнитного, флотационного) анализов в лабораторных условиях. Для определения гранулометрического состава нами проводились ситовый анализ с разделением на классы крупности (таблица-2). Ситовым анализом называют способ определения гранулометрического состава путем рассева пробы материала на ситах. Масса пробы для ситового анализа принимается в зависимости от крупности наибольшего куска в пробе.

Таблица 2

Результаты ситового анализа угля и его зольность

Гранулометрический состав угольный марок 2БР-Б2			Гранулометрический состав угольный марок 2БОМСШ-Б2		
Классы, мм	Выход, %	Зольность, %	Классы, мм	Выход, %	Зольность, %
1,25	68.8	31.92	1.25	61.4	29.55
0,63	8.0	37.54	0.63	15.2	35.71
0,36	5.3	44.25	0.36	6.3	39.50
0,16	5.1	34.82	0.16	7.4	28.95
Пыль	12.8	27.51	Пыль	9.7	25.75

Результаты анализа показали, что мелкие классы в подготовленных угольных шламах обладают наименьшей зольностью. Указанная зависимость сохраняется в процессе их мокрого диспергирования, однако различие в зольности верхних и мелких классов заметно уменьшается. Отсюда, было весьма интересным проследить зависимость кинетики измельчения от зольности угольных концентратов, определяемую количествами минеральных компонентов угля. В исследовании определена минеральная часть угля по классам крупности (таблица 3)

Таблица 3

Химический состав марки угля 2БОМСШ-Б2 по классам крупности.

Параметры, %	1.25	0.63	0.36	0.16	Пыль
Зольность, %	29.50	35.71	39.5	28.95	25.75
Влага, %	12.23	12.12	10.9	11.74	12.91
Углерод	51.56	45.80	40.15	52.48	54.73
Кислород	14.25	12.28	13.39	14.87	13.75
Водород	3.63	4.10	4.15	4.05	4.67
Азот	0.60	0.62	0.67	0.58	0.55
Сера	0.12	0.14	0.14	0.16	0.15
SiO ₂	17.26	24.98	26.78	16.98	15.35
Fe ₂ O ₃	0.65	0.85	0.97	0.63	0.52
Al ₂ O ₃	8.13	7.72	8.98	7.75	7.42
CaO	2.57	2.88	2.96	2.02	1.76
MgO	0.52	0.83	0.90	0.53	0.38
Na ₂ O	0.21	0.38	0.45	0.20	0.15
K ₂ O	0.35	0.32	0.35	0.30	0.27

Результаты анализа показали, что работа по механической прочности присадок в составе горючей смеси (измельченных гвоздей) угля разбивается и передается различными способами. Из-за небольшой механической прочности угля его легко перемалывать.

[1] Юсупов, Фарход Махкамович, et al. "Улучшение качества бурых углей марки 2бр-в2 и 2бомсш-б2 с помощью химической обработки." Universum: технические науки 3-2 (72) (2020): 43-46.

[2] Сайдмуродов, Рашид, and Фарход Юсупов. "ишлатилган цеолитларни термик ишлаш орқали табиий газни куритиш жараёнига боғлиқлигини таҳлили натижалари." Journal of Experimental Studies 1.4 (2023): 1-9.

Извлечение редких и цветных металлов с помощью новых реагентов-вспенивателей СК-1, СК-2 из углей месторождений Узбекистана

Юсупов С.К., Байматова Г.А.

Институт общей и неорганической химии АН РУз
suhrob090990@gmail.com

В статье приведены сведения об Ангренских и Шаргунских углях месторождений Республики Узбекистан с высоким содержанием в своём составе редких металлов. Экспериментально установлено, что в составе Ангренских и Шаргунских бурых углей наиболее высокое содержание Алюминия (6-8 %), Вольфрама до 2 масс.% и др. Приведены данные исследования по извлечению благородных металлов из бурого и каменного угля Ангренского и Шаргунского месторождения.

В программе по Локализации производства на местном сырье и задачи поисков источников импортируемых видов продукции были поставлены актуальные задачи во многих отраслей хозяйства и для действующих горнодобывающих предприятий.

Природные угли являются нетрадиционным и необычным сырьем, которые содержат редкоземельные и драгоценные металлы. С истечением времени по происхождению угольных пластов накапливаются редкие и благородные металлы из потоков воды, которые протекают через болота, в которых имеет место происхождения бурых и каменных углей. Редкоземельные и благородные цветные металлы сорбируются торфом и пористым углем в виде комплексных ионов, коллоидных частиц и наночастиц [1]. Содержание редкоземельных и драгоценных металлов в составе угля определялось способами, занижающими истинные значения на 2–3 порядка. В настоящее время интерес к изучению металлоконтактных угольных отложений повышается. Бурые и каменные угли и их золошлаковые отвалы предприятий цветной металлургии содержат в своём составе группы благородных и редких цветных металлов (Ge, Au, Sc, Re и др.). Основным источником германия это германиеносные угли. Помимо Ge имеются высокие содержания Re, Sb, W, Mo, Rb, Cs и другие элементы [2]. Поэтому определение и извлечение редкоземельных металлов в составе твердых углеводородов представляет особый научно-практический интерес.

В настоящее время в Алмалыкском горно-металлургическом комбинате (АГМК) флотируются золотосодержащие и медные руды:

Анализированы и систематизированы результаты проведенных исследовательских работ по определению редкоземельных металлов в составе угля в Республике Узбекистан. Проведены исследования по определению содержания благородных металлов различных угольных месторождений. Изучены состав и свойства углей, их гранулометрический состав и разработаны способы определения и извлечения драгоценных и редкоземельных металлов [3].

В флотационном процессе и извлечения драгоценных и редких металлов в качестве реагентов-вспенивателей используют обычно спирты или продукты, содержащие спирты, такие как сосновое масло, циклогексанол, крезол, реагент Т-66, Т-80, Т-92. Эти флотореагенты-вспениватели являются дефицитными, имеют высокую стоимость, большой расход флотореагента-вспенивателя влечёт к нарушению селективности процесса и снижению извлечения при разделении ценных компонентов в процессе флотации. Все они производятся за рубежом и усиливает импортную зависимость. Разработка эффективных составов и технологий получения новых реагентов-вспенивателей на основе местного сырья и отходов производств Узбекистана является актуальной и своевременной задачей [4].

Авторами [5] был разработан импортозамещающий новый реагент вспениватель композиционного на основе органоминеральных ингредиентов из местного и вторичного сырья с высокими флотационными свойствами, которые способствуют снижению расхода пенообразователя, повышению выхода извлечения и содержания ценных компонентов в концентраты для применения в процессе флотации руд цветных и благородных металлов в производственных условиях. Была исследована проба медно-молибденовой руды месторождения «Кальмакыр». Химический состав и фазовый анализ данной пробы приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав руды

Наименование пробы	Cu	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Собщ	Fe	Mo	Au	Ag
Руда	0,36	16	3,58	2,7	43	1,8	4,9	0,0078	0,96	4,7

Как видно из таблицы, в составе руды имеются в малых количествах цветные и благородные металлы, которые нуждаются в обогащении.

Были проведены ряд исследований по извлечению благородных металлов из бурого и каменного угля Ангренского и Шаргунского месторождения. В качестве флотореагента и вспенивателя СК-1 и СК-2 использовали новые реагенты [6].

Основой были использованы хлопковый соапсток и аминоспирты (моно- ди- и триэтаноламин), они не являются дефицитом и обладают наилучшими технологическими характеристиками.

При получении вспенивателей были использованы различные соотношения аминоспиртов и соапстока по кислотному числу и числа омыления моно-, ди- и триэтаноламина. На основе моноэтаноламина и соапстока Каттакурганского МЖК смешивался с МЭА в весовых соотношениях МЭА: соапсток - 1:2, 1:4, 1:10 и нагревался в течение 1 часа. Были получены вспениватели в аналогичных условиях во всех соотношениях, которые представляют вязкие, густые вещества темно-коричневого цвета, растворяющиеся в нефтепродуктах [7].

Эмульгирующие свойства вспенивателей оценивались двумя путями:

- Сталогрометрическим методом по изменению поверхностного натяжения воды на границе раствора вспенивателя различных концентраций в керосине;
- По интенсивности отстаивания дисперсионной среды. Скорость отстаивания определялась по величине максимального отстоя эмульсии, которая состоит из равного соотношения водной и углеводородной фаз после встряхивания мерного цилиндра с интенсивностью 60 мин.

Содержания высокомолекулярных набухающих фракций в системе влияет на стабильность эмульсии, которые определялись весовым методом в 1% растворе эмульгатора в дизтопливе после центрифугирования в течение 0,5 час при 2000 д. По интенсивности набухания в воде глинопорошка бентонитового, обработанного раствором эмульгатора в бензине определяли гидрофобирующие свойства.

Были подобраны составы разработанных вспенивателей на основе местного сырья и отходов производства, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

Составы разрабатываемых вспенивателей на основе местного сырья и отходов производств

Состав	Вспениватель-реагент	
	СК-1	СК-2
Соапсток, мас.ч	100	100
Отбеленная глина, мас.ч	1	10
Каустическая сода, мас.ч	13	13
Кальцинированная сода, мас.ч	5	5
Алюмак, мас.ч	8	8
Полимер	1	1
Вода	15-20	15-20
Вид	Порошок	Порошок

Таблица 3

Поверхностное натяжение и пенообразующая способность вспенивателей
СК-1 и СК-2

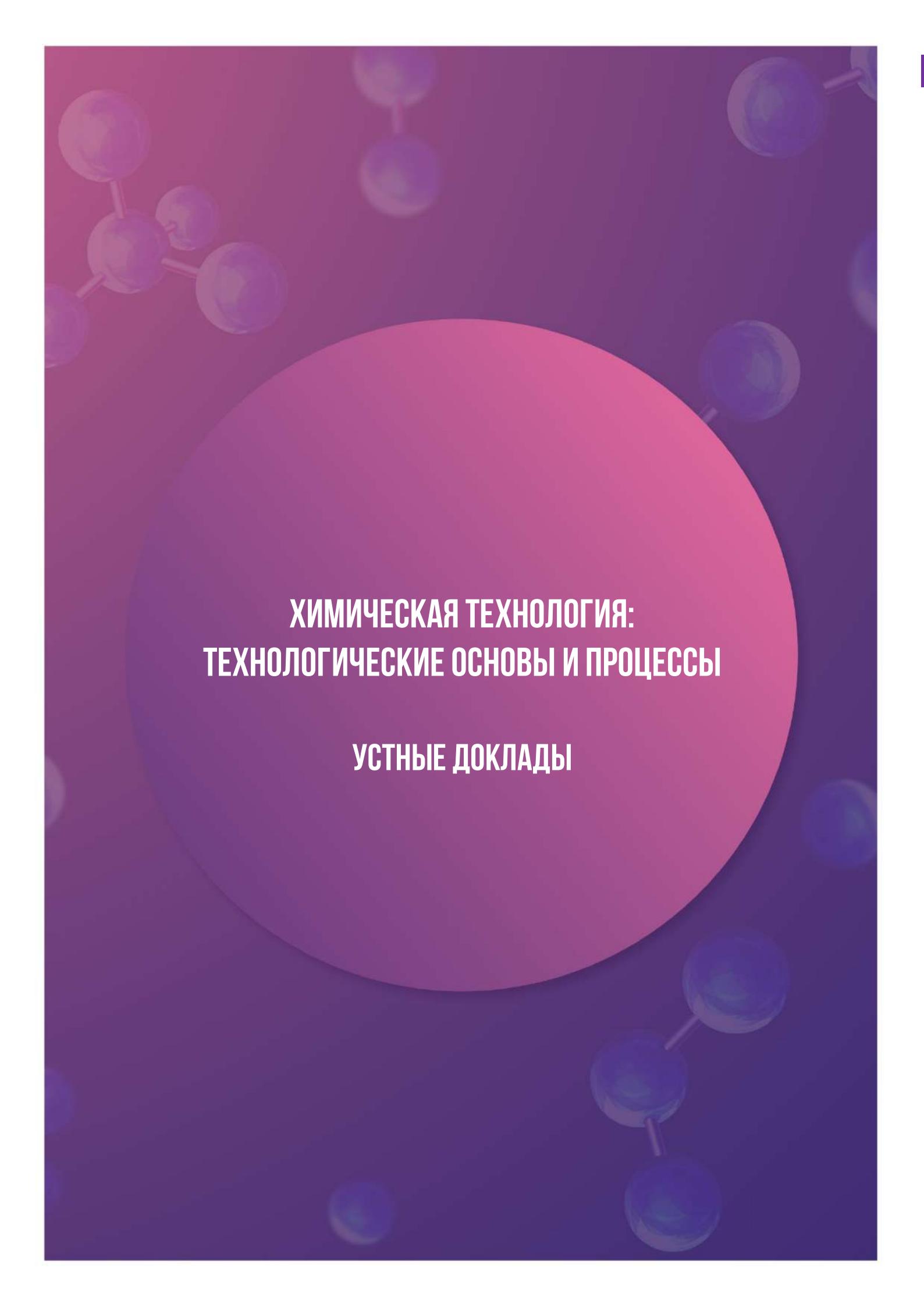
Вспениватели реагенты	Поверхностное натяжение, σ МН\м	Пенообразующая способность, v мл
СК-1	28,5	265
СК-2	30,5	260

Как видно из таблицы 3, по сравнению с известным вспенивателем Т-80 было доказано, что поверхностные и пенообразующие свойства 1 % го водного раствора реагента СК-1 эффективно понижают поверхностное натяжение раствора до $\sigma = 28,5$ МН/м и образуют устойчивую пенообразующую способность $v=265$ мл; поверхностное натяжение реагента СК-2 $\sigma = 30,5$ МН/м; пенообразующая способность $v=260$ мл. У вспенивателя Т-80 образуется сравнительно мало пены, которая быстро разрушается. При концентрации реагента СК 1000 мг/л с Т-80 образуется примерно 1,7 раза больше пены, чем традиционных реагентов. Установлено, что в интервале pH от 8,0 до 10,0 изменение щелочности не влияет на пенообразующую способность реагента. На основании полученных результатов определены расход реагентов вспенивателей, которые варьировались от 25 до 150 г/т. Результаты опытов оценивались по выходам концентратов, т.е. образованием пенных продуктов.[8]

Результаты лабораторных исследований показали, что наличие в отходах сжигания, отходах обогащения промышленной концентрации редких и драгоценных металлов, а это алюминий, содержание которого доходит до 1 – 8% на тонну, вольфрам (1,25 %), содержание его в золошлаках Ангренских и Шаргунских углей доходит до одного и более килограммов на тонну. Флотационная способность реагентов вспенивателей СК-1 и СК-2 по извлечению драгоценных и цветных металлов из бурых и каменных углей, одинаковы с традиционными импортными реагентами Т-80.

Таким образом, было определено с помощью синтезированных новых реагентов-вспенивателей СК-1 и СК-2 на основе местного сырья взамен импортного Т-80 содержание редкоземельных металлов в составе бурого угля Ангренского и Шаргунского месторождений. Реагенты-вспениватели СК-1 и СК-2 эффективно понижают поверхностное натяжение раствора, имеют устойчивую пенообразующую способность.

- [1] В.В.Крапивенцева. Благородные металлы и редкие элементы в углях Хабаровского края. Материалы междунар. конф., г. Биробиджан. -2005.
- [2] V.V.Seredin, R.B.Finkelman Metalliferous coals: A review of the maingenetic and geochemical types Int. J. of Coal Geol, 2008. V. 76. I. 4. P. 253–289. doi: 10.1016/j.coal.2008.07.016
- [3] В.М.Кузьминых, А.П.Сорокин. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах. Вестник ДВО РАН-2004.№2.
- [4] Матвеева Т.Н., Иванова Т.А. Исследование, разработка и апробация новых классов флотационных реагентов для извлечения цветных и благородных металлов из труднообогатимых руд / Плаксинские чтения. 2017, с. 21-24.
- [5] Хурсанов А.Х., Негматов С.С., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Рахимов Х.Ю. Структура, химический состав и физико-химические свойства руды и органоминеральных ингредиентов на основе местного и вторичного сырья и разработка импортозамещающих композиционных химических флотореагентов - вспенивателей на их основе для применения в процессе флотации руд в АО «Алмалыкский ГМК» // Композиционные материалы. 2020. №1. С. 3-12.
- [6] Х.А. Омонов, И.Б. Турамуратов. Проблема геохимической специализации углей Республики Узбекистан. Ж.: Геология и минеральные ресурсы, № 2, 2021. 83-88.
- [7] Ф.М. Юсупов, С.К. Юсупов, Н. Ёдгоров. Новые эффективные вспениватели для флотации руд. Сборник материалов Республиканской научно-технической конференции. Ташкент, 2021 г. 3 ноября, 422-423.
- [8]. Ф.М. Юсупов, С.К. Юсупов, Н. Ёдгоров, Г.А. Байматова. Извлечение ценных металлов из бурых и каменных углей. Сборник материалов Научно-практической онлайн конференции молодых учёных Республиканского значения. Ташкент 2021 г., 20-21 декабря, 350-351



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Исследование процесса адсорбционной очистки экстракционной фосфорной кислоты с применением кремнийоксиуглеродных композитов

Гришин И.С.¹, Смирнов Н.Н.¹, Яшкова Д.Н.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

grish.in.03.97@gmail.com

Фосфорная кислота является одним из ключевых продуктов технологии неорганических веществ. Среди разработанных способов получения фосфорной кислоты наибольшее распространение получил метод сернокислотной экстракции. В процессе разложения фосфатного сырья в раствор экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) переходит значительное количество примесей, в том числе фтор, кремний, алюминий, железо и т.д. Присутствие указанных примесей в растворе ЭФК оказывает негативное влияние на технологические процессы вследствие инкрустации оборудования, что особенно выражено при концентрировании кислоты и дальнейшем ее применении.

Перспективной технологией очистки ЭФК является комбинирование адсорбции и отдувки фтористых соединений. Важнейшей задачей в данном случае является выбор адсорбента, который должен быть устойчив в агрессивной среде, а также обладать высокоразвитой пористой структурой и определенным химическим строением поверхности.

Эффективными адсорбентами для очистки ЭФК могут стать кремнийоксиуглеродные композиты. Их ключевым компонентом являются оксикарбиды кремния, которые формально могут быть описаны как продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. Часть углерода находится в sp^3 -гибридизации (карбидный углерод), а часть представлена в виде сильно разупорядоченного, турбостратного углерода, имеющего sp^2 -гибридизацию. Благодаря такой структуре кремнийоксиуглеродные композиты обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью. Кроме того, такие материалы могут иметь развитую пористую структуру.

Адсорбенты на основе кремнийоксиуглеродных композитов получены посредством механохимического синтеза. Для этого несколько смесей активированного угля и белой сажи с различным массовым соотношением подвергались механической обработке в ролико-кольцевой вибромельнице. Полученные образцы помещали в раствор промышленной полугидратной экстракционной фосфорной кислоты и проводили очистку в течение суток при постоянном перемешивании. После этого отделяли жидкую фазу и анализировали содержание различных примесей в ней.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР
(Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов
Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.*

Выделение металлов из аккумуляторов типа LTO с помощью глубокого эвтектического растворителя на основе ТОФО

Еремченко А.Е.^{1,2}, **Кожевникова А.В**¹, **Милевский Н.А.**¹, **Заходяева Ю.А.**¹

¹*Лаборатория Теоретических Основ Химической Технологии ИОНХ РАН*

²*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

arteremta19042003@gmail.com

В настоящее время одним из самых востребованных и доступных способов хранения энергии является литий-ионный аккумулятор за счёт своей высокой плотности энергии, низкого саморазряда, почти отсутствующего эффекта памяти и долгого срока службы. В большинстве литий-ионных аккумуляторов в качестве анода применяется графит, однако, у него есть существенный недостаток — он теряет свою эффективность при низких температурах. Аккумуляторы с литий-титанатным ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) анодом являются самыми долговечными и могут работать в широком температурном диапазоне, что делает данный тип аккумуляторов очень востребованным, и, следовательно, возникает необходимость в поиске наилучших способов выделения чистых металлов из отработавших аккумуляторов.

Жидкость-жидкостная экстракция отлично подходит для задачи разделения металлов из их смеси. Варьируя условия проведения процесса экстракции можно влиять на степень извлечения ионов металлов, что позволяет последовательно селективно выделять каждый металл. Однако наиболее распространённые органические растворители для экстрагентов (керосин, толуол) являются легколетучими горючими веществами, что представляет большую опасность для производства. Проблему можно решить, используя глубокие эвтектические растворители, которые являются нелетучими и негорючими жидкостями. Данные смеси преимущественно состоят из двух компонентов, один из которых является донором водородной связи, а другой — акцептором. За счёт образования водородных связей возникает эвтектика — снижение температуры плавления смеси в сравнении с индивидуальными компонентами.

В данной работе была исследована экстракция металлов, содержащихся в аккумуляторах с анодом типа LTO, с помощью глубокого эвтектического растворителя на основе промышленного экстрагента триоктилfosфиноксида (ТОФО) при различных условиях. Были построены зависимости степени извлечения ионов металлов от pH водной фазы, исходной концентрации кислоты в водной фазе, объёмного соотношения водной и органической фаз и времени проведения процесса экстракции.

*Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда № 20-13-00387, <https://rscf.ru/project/20-13-00387/>.*

Синтез катализаторов разложения N₂O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe₂O₄. Влияние способа нагрева и продолжительности СВЧ-активации

Землянский П.В.¹, Морозов Д.А²

¹ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Ленинский проспект, 47, г. Москва, Россия

² НИТУ МИСИС, 119049, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1., г Москва, Россия

petrzemlianskii@gmail.com

Одним из основных парниковых газов является закись азота. Её потенциал глобального потепления в 310 раз выше, чем у CO₂ [1]. В промышленности N₂O образуется на заводах, производящих азотную и адипиновую кислоты. Для очистки отходящих газов используют различные катализаторы разложения N₂O: индивидуальные и модифицированные металлами цеолиты, материалы на основе благородных металлов и смешанные оксиды, в особенности со структурой шпинели и перовскита. Перовскиты и шпинели являются перспективными материалами для разложения N₂O, благодаря их стабильности при высоких температурах в присутствии водяного пара, а также низкой стоимости. В литературе широко освещены шпинели типа Co₃O₄, промодифицированные щелочными металлами [2]. Однако другие виды шпинелей, в частности CuFe₂O₄, не изучены в данной реакции.

В настоящей работе смешанные оксиды со структурой шпинели CuFe₂O₄ синтезированы методом соосаждения катионов металлов щелочью с последующей СВЧ-активацией в микроволновой системе Anton Paar и прокаливанием в муфельной печи. Время СВЧ-активации варьировали: 1 мин, 30 мин, 60 мин и 180 мин. Полученные системы были обозначены как CuFe₂O₄-MW-X (X – время СВЧ-активации). Для сравнения был синтезирован образец CuFe₂O₄ без использования стадии СВЧ-активации – CuFe₂O₄-TH. Полученные материалы охарактеризованы рядом методов анализа: РФА, СЭМ-PCMA, ПЭМ, адсорбция-десорбция азота и РФЭС.

Получен следующий ряд активностей в реакции разложения N₂O: CuFe₂O₄-MW-1>CuFe₂O₄-TH>CuFe₂O₄-MW-30> CuFe₂O₄-MW-60>CuFe₂O₄-MW-180. Снижение активности с увеличением времени СВЧ-активации связано с укрупнением частиц примесных фаз оксидов меди (II) и железа (III) и снижением удельной поверхности. Наиболее высокую активность образца CuFe₂O₄-MW-1 можно объяснить большей концентрацией координационно-ненасыщенных ионов железа и меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007)

[1] Granger P., Parvulescu V.I. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. P. 3155-3207.

[2] Li R., Li Y., Liu Z. Recent advances in the catalytic removal of NO_x and N₂O over spinel oxide-based catalyst // Fuel. 2024. Vol. 355. P. 129405.

Получение ванадия и никеля из отходов от сжигания мазута мурманской ТЭС

Кашеков Д.Ю., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б., Смирнова В.Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт metallurgии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
deniskashek@mail.ru*

При переработке нефти значительная часть содержащихся в ней металлов переходит в тяжёлые фракции, в частности – в мазут. В процессе использования топочного мазута на ТЭС образуется значительное количество техногенных отходов, содержащих до 20 % V₂O₅ и, в то время как для рентабельной переработки традиционного ванадиевого сырья – титаномагнетитов – достаточно, чтобы оно содержало V₂O₅ 1,5-2%. Попутным ценным компонентом в таких отходах является никель. На сегодняшний день Мурманская ТЭС является крупнейшей мазутной ТЭС в России. На станции образуется более 260 т золы в год. Ранее в ИМЕТ РАН были проведены исследования по извлечению ванадия и никеля из зол от сжигания мазута с Конаковской ГРЭС, результаты которых показали потенциал мазутных зол как источника ванадия и никеля [1].

В работе было исследовано извлечение ванадия и никеля из образцов зол Мурманской ТЭС – золошлама с содержанием 9,6% V₂O₅ и золы уноса с содержанием 2,8% V₂O₅. Эксперимент проводился по схемам «Прямое выщелачивание» и «обжиг-выщелачивание». В результате проведённых исследований предложены принципиальные схемы переработки зол. Наибольшая степень извлечения V₂O₅ в раствор из золошлама составляет 92% и достигается при обжиге 900°C и 24% добавке Na₂CO₃[2]. Наибольшая степень извлечения V₂O₅ из золы уноса составляет 93% и достигается при обжиге 9% CaCO₃ и при температуре 950 °C.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК» по договору № 14916ГУ/2019 от 19.12.2019.

[1] Kashekov D. Yu, Goncharov K. V., Sadykhov G. B., Olyunina T. V. Processing of fuel oil ash from thermal power plant with extraction of vanadium and nickel.// Non-ferrous Metals Volume 48, Issue 1, 2020, Pages 3-7.

[2] Пат. №2775452 Российская Федерация, МПК C22B 34/22. Способ извлечения ванадия из зол ТЭС от сжигания мазута. / Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы, Гончаров Константин Васильевич, Кашеков Денис Юрьевич: Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт metallurgии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, - № 2775452; Заявл 29.12.2021; опубл. 01.07.2022, бюл. №19.

2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилацетат. Переэтерификация изопропилацетата и 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутанола в присутствии серной кислоты

Ковалева Е.И., Лупачев Е.В., Полковниченко А.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва
anzakhlevniy@rambler.ru*

Объектом исследования в настоящей работе является процесс реакционной дистилляции (РД), основанный на реакции переэтерификации изопропилацетата (ИПА) и 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилана (ГФБол) в присутствии кислого катализатора. Процесс направлен на получение 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилацетата (ГФБА), который используется в производстве неводного электролита, сульфата этиллия, олигомеров, поглощающих ультрафиолетовое излучение, и др. Ключевым этапом при разработке процесса РД является выбор подходящих условий, как с точки зрения подсистемы разделения, так и химической составляющей. Однако, в настоящий момент данные о ходе рассматриваемой реакции в зависимости от параметров процесса, в том числе в ходе РД, в научной литературе отсутствуют. Целью настоящей работы является исследование переэтерификации ИПА и ГФБол в присутствии кислого катализатора в том числе в ходе процесса РД.

Для исследования химической составляющей в работе использовали реактор с мешалкой. Процесс РД изучали на ректификационной колонне периодического действия. Для получения совпадающих в пределах погрешности эксперимента значений константы химического равновесия реакции переэтерификации (K_{eq}), эксперимент проводили в условиях продолжительного термостатирования образцов. В качестве катализатора была рассмотрена H_2SO_4 . Количественный анализ образцов проводили методом ЯМР-спектроскопии. В ходе экспериментов были получены зависимости параметров процесса от: мольного соотношения реагентов (ИПА/ГФБол), температуры процесса ($T_{проц.}$) и концентрации катализатора ($C_{H_2SO_4}$). Согласно экспериментальным данным в ходе реакции переэтерификации наблюдается значительный рост K_{eq} с увеличением: 1) $C_{H_2SO_4}$ от 0.5 до 8 % мол. при ИПА/ГФБол = const; 2) ИПА/ГФБол от 3/1 до 1/3 при $C_{H_2SO_4} = conts$. Также отмечается зависимость K_{eq} от $T_{проц.}$. Установлено, что при добавлении к реагентам H_2SO_4 в системе также протекает побочная реакция межмолекулярной дегидратации спиртов. Происходит образование ди-изопропилового, гептафторбутилизопропилового эфиров, уксусной кислоты и воды; наблюдается корреляция их количества и соотношения от $C_{H_2SO_4}$ в зоне реакции и $T_{проц.}$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 23-79-01164.
Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*

Комплексное извлечение редкоземельных элементов с помощью ионной жидкости на основе промышленных экстрагентов

Кожевникова А.В., Милевский Н.А., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
ak@igic.ras.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) применяются при производстве различной высокотехнологичной продукции, такой как лазеры, компьютерная техника, магниты и др. Сфера потребления и применения РЗЭ огромна и продолжает расширяться. При этом массовое содержание люминофоров в люминесцентных лампах составляет до 5%. В связи с высоким спросом на РЗЭ и их высокой стоимостью особое внимание уделяется переработке отработанных металлсодержащих материалов для регенерации и дальнейшего использования РЗЭ и предотвращения загрязнений окружающей среды.

Одним из способов извлечения металлов из отработанных материалов, содержащих редкоземельные элементы, является гидрометаллургический метод. При этом, выщелачивание и жидкостная экстракция являются наиболее используемыми. В настоящее время для жидкостной экстракции исследуются новые экстракционные системы, которые не только позволяют извлекать и разделять ионы металлов, но и обеспечивают снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Развитие научных исследований в области жидкостной экстракции привело к разработке нового класса экстрагентов – бифункциональных ионных жидкостей (ИЖ), состоящих из органического катиона и органического аниона.

В данной работе синтезирована и проведена физико-химическая характеристика новой гидрофобной бифункциональной ИЖ на основе промышленных экстрагентов. Изучена экстракция ряда РЗЭ из водных нитратных растворов. Получены изотермы экстракции и определены закономерности межфазного распределения РЗЭ в зависимости от времени проведения процесса, концентрации NaNO_3 , рН водной фазы, концентрации ИЖ в системе, объемного соотношения водной и органической фаз и температуры проведения процесса. Кроме того, было показано, что данная ИЖ демонстрирует превосходную возможность повторного использования, что позволит применить данный экстрагент в сложных технологических процессах комплексного извлечения РЗЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН*

Кинетическое разделение гетероциклических азотистых соединений легких углеводородных фракций в центробежном экстракторе природным глубоким эвтектическим растворителем

Лобович Д.В., Милевский Н.А., Зиновьевна И.В., Заходяева Ю.А., Вощин А.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
ldv@igic.ras.ru*

Газообразные оксиды (NO_x), попадающие в окружающую среду при сгорании гетероциклических соединений азота, которые содержаться в сгораемом топливе, являются одним из главных источников загрязнения окружающей среды [1]. В то же время азотсодержащие гетероциклические соединения проявляют разнообразные фармакологические эффекты, обладая антибактериальными, противовирусными, противоопухолевыми, противосудорожными, противовоспалительными и обезболивающими свойствами, что делает их незаменимыми в фармацевтике и парфюмерии [2]. Таким образом, развитие “зеленых” технологий по выделению гетероциклических азотистых компонентов из легких фракций углеводородов является важной задачей

В работе было изучено кинетическое разделение пиридина, хинолина и индола из модельного топлива с использованием природных глубоких эвтектических растворителей (NaDES), состоящих из карбоновых кислот, ксилита и воды. Исследование показало, что при определенных условиях, когда термодинамическое равновесие для индола не достигается, возможно добиться кинетического разделения компонентов. Представленные экспериментальные данные, полученные на центробежном экстракторе, показали снижение степени извлечения индола с увеличением расхода. Исследование подчеркивает потенциальную полезность предлагаемых экстракционных систем на основе экологически чистых альтернативных экстрагентов, состоящих из карбоновых кислот и ксилита, для кинетического разделения различных классов гетероциклических соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН.

[1] Solov'ev V.O., Solov'eva S.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Extractive denitrogenization of liquid model fuel using polyethylene glycol methyl ether 350//The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, P. cje.25096.

[2] Marella A., Tanwar O.P., Saha R., Ali M.R., Srivastava S., Akhter M., Shaquizzaman M., Alam M.M. Quinoline: A versatile heterocyclic//Saudi Pharmaceutical Journal, 2013, Vol. 21, Quinoline, No. 1, P. 1-12.

Межфазное распределение ионов Ti(IV) в системе с гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем на основе Aliquat 336

Милевский Н.А., Кожевникова А.В., Уварова Е.С., Лобович Д.В., Заходяева Ю.А.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
mna@igic.ras.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются широко используемыми перезаряжаемыми источниками тока благодаря низкому саморазряду, высокой токоотдаче, большому числу циклов заряд-разряд, низкому эффекту памяти и пр. С момента начала коммерциализации состав ЛИА значительно менялся. Наибольшее применение находит катод из смеси оксидов переходных металлов (никеля, кобальта и марганца) и лития. В последнее все большее внимание привлекает литий-титанатный анод, состоящий из нанокристаллов оксидов лития и титана ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO). Его преимуществами являются высокая стабильность и безопасность, быстрая зарядка и высокий ток. ЛИА с анодом LTO используются в качестве аккумуляторов для ноутбуков, а также в электромобилях. Ожидается, что мировой рынок литий-титанатных аккумуляторов увеличится в среднем на 15,4% в период с 2022 по 2030 год. Однако такое широкое использование в будущем приведет к серьезному загрязнению окружающей среды, если отработанные батареи не будут перерабатываться и использоваться в качестве вторичного сырья. В настоящей работе в качестве акцептора водородной связи в HDES был выбран перспективный промышленный экстрагент, Aliquat 336, а в качестве донора – природный компонент, ментол, который значительно снижает вязкость экстрагента, что позволяет избежать пожароопасных органических растворителей. При этом, данный HDES является весьма эффективным для разделения ионов металлов из солянокислых растворов выщелачивания

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00387,
<https://rscf.ru/project/20-13-00387/>.*

Новые нанесенные катализаторы на основе комплексов меди (II) для непрерывных процессов гидрирования и восстановительного алкилирования нитроаренов

Небыков Д.Н.¹, Кошенкова К.А², Разваляева А.В.¹, Панов А.О.¹, Луценко И.А.²

¹ВолгГТУ, Волгоград, Россия

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Россия
nervwho@gmail.com

Разработка новых катализитических подходов к синтезу ценных химических продуктов является ключевым фактором в достижении устойчивого развития химического комплекса. Применение гетерогенных катализаторов, характеризующихся высокой стабильностью, низким содержанием металлов и сравнительной простотой отделения от реакционной массы обеспечивает как экономические, так и экологические преимущества. Перспективными являются нанесенные нанокатализаторы на основе меди, показывающие высокую эффективность в таких процессах как восстановительное алкилирование нитроаренов спиртами.

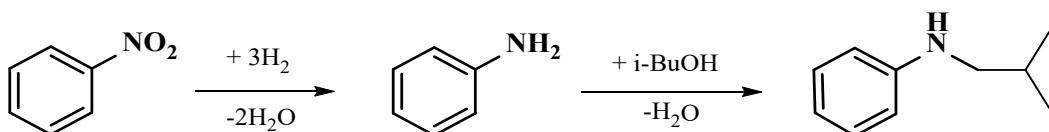


Схема 1. Процесс восстановительного алкилирования нитробензола изо-бутанолом

Был получен ряд фуранкарбоксилатных комплексов комплексов меди(II) [Cu(fur)₂(Im)₂(H₂O)]·L (fur = 2-furoic acid (**1**, **2**), 3-furoic acid (**3**); L = MeCN (**1**)). Все соединения выделены в виде монокристаллов, и их структура определена методом РСА, чистота подтверждена элементным анализом и методом РФА. Синтезированные комплексы далее были использованы в качестве предшественников активной медной фазы, иммобилизованной на поверхности γ-Al₂O₃. Важной особенностью получения катализаторов является химическое восстановление прекатализатора боргидридом натрия. Полученные таким образом катализаторы продемонстрировали высокую эффективность в процессах восстановительного алкилирования нитробензола изо-бутанолом в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, а также в присутствии данных катализаторов была исследована промежуточная стадия гидрирования нитрогруппы в нитробензоле в аналогичных условиях и определено влияние структуры исходного комплекса на активность получаемого на его основе катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00242).

[1] Koshenskova K.A., Nebykov D. N., Razvalyaeva A.V., et al. Polyhedron. 2024. V. 248, P. 116744

Технология гальванических покрытий электродов для резервных источников тока системы Pb–HClO₄–PbO₂

Самсонов Д.А.¹, Щеглов П.А.¹, Павленков А.Б.¹, Кулова Т.Л.², Скундин А.М.²

¹АО «НПО «Прибор» им. С.С. Голембиовского», Москва, Россия

²ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

d@samsonov-work.ru

Работа посвящена изучению зависимости свойств покрытий свинца и диоксида свинца на стальных подложках от технологических параметров процессов их гальванического нанесения. Указанные покрытия использованы при разработке миниатюрных быстроактивируемых резервных химических источников тока (рис. 1) [1].

Выполнены сравнительные исследования физико-химических свойств покрытий и их функционирования в составе электрохимической системы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, эталонной контактной порометрии, хронопотенциометрии. Изготовлены и испытаны опытные партии источников тока, состоящие из восьми элементов объемом 20 мм³ каждый. Выявлено, что функционирование источников тока (особенно при низких температурах) может быть существенно улучшено при применении нанопористых нанокристаллических покрытий диоксида свинца, характеризующихся повышенным удельным объемом пор с радиусом менее 100 нм и размером кристаллитов менее 30 нм [2, 3]. Данные покрытия обеспечивают пониженные значения перенапряжения при разряде и наименьшее время активации источников тока, которое не превышает 30 мс при температуре -50°C (рис. 2).

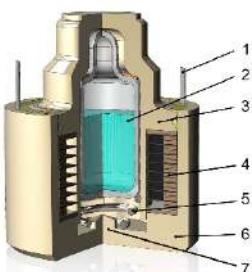


Рис. 1. Источник тока:
1 – контакты; 2 – ампула с электролитом; 3 – колпачок;
4 – электроды;
5 – пружина; 6 – кожух;
7 – боек

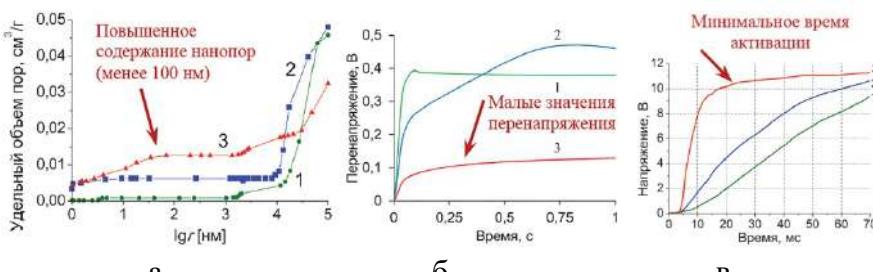


Рис. 2. Результаты исследований свойств покрытий PbO₂, изготовленных по различным технологическим вариантам:
а – интегральные порограммы;
б – графики перенапряжения при температуре -50°C;
в – кривые разряда источников тока при температуре -50°C
(технологические варианты покрытий обозначены на графиках цифрами 1, 2 и 3)

[1] Голембиовский В.С., Есиеев Р.У., Колпациков Ю.В., Павленков А.Б., Чижевский О.Т. Энергосодержащий источник тока. Патент RU 2487313 (Россия), приоритет 03.02.2012.

[2] Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. // Электрохимия. 2023. Т. 59, № 12. С. 824-833. doi: 10.1134/S1023193523120121.

[3] Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. // Ж. физической химии. 2023. Т. 97, № 12. С. 1783-1793. doi: 10.1134/S0036024423120269.

Образование субмикронных кластеров меди при воздействии микромицетов на сплав Д16

Серебров Е.И.^{1,2}, Сороколетова Н.А.^{1,2}, Смирнова Е.А.^{1,2}, Разов Е.Н.³,
Беляев С.Н.^{2,4}, Белов Д.В.^{2,4}

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт прикладной физики РАН им. А.В. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород, Россия*

³*Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород, Россия*

⁴*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
e.serebrov@ipfran.ru*

Микробиологической коррозией (биокоррозией) металлов называют разрушения, вызванные непосредственным или косвенным воздействием микроорганизмов. Биокоррозия металлов происходит в атмосферных и почвенных условиях, в хорошо вентилируемых местах с благоприятными температурно-влажностными характеристиками. В большинстве случаев коррозия металлов протекает в среде, содержащей кислород. Среди микроорганизмов, принимающих участие в биокоррозии металлов, наиболее активными являются микроскопические грибы. В своих исследованиях мы наблюдали образование кристаллитов меди различных размеров на поверхности сплава и в объеме продуктов биокоррозии в виде дендритов с древовидной ветвящейся структурой.

Целью работы ставилось определение основного фактора, инициирующего биокоррозию сплава алюминия Д16 с образованием агломератов меди и продуктов ее окисления, а также определение механизма биокоррозии Д16 с задачей дальнейшей разработки методов защиты алюминия и его сплавов от биокоррозии микромицетами.

В работе показано, что микромицеты продуцируют активные формы кислорода – супероксидный анион-радикал, пероксид водорода, инициирующие биокоррозию металлов [1]. Проведено рентгенофазовое исследование продуктов биокоррозии сплава. Методами SEM и EDS показано образование наноразмерных и субмикронных кластеров меди. Предложен физико-химический механизм биокоррозии сплава Д16 микроскопическими грибами. Высказано предположение о механизме работы системы «нульвалентная медь nZVC – H₂O₂», которые могут запускать каскад реакций, ведущих к деструктивному окислению металла. Предложены способы защиты алюминия и его сплавов от биокоррозии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ "ФИЦ Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН"
(проект № FFUF-2024-0038).*

[1] Белов Д.В., Беляев С.Н., Юнин П.А., Назаров А.А. Образование кластеров меди в процессе биокоррозии сплавов алюминия микроскопическими грибами // Физико-химические аспекты изучения кластеров и наноматериалов. 2023. № 15. С. 888–911. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.888.

Исследование влияния условий синтеза термостабильного оксида алюминия на его параметры поверхности

Солодовникова П.А.¹, Угрюмова М.В.¹, Телегин Т.Е.¹, Вострецова Д.А.²

¹Уральский Федеральный Университет имени Первого Президента России Б.Н.Ельцина, Физико-технологический институт

² МАОУ Лицей №128, г. Екатеринбург
solly.polly@yandex.ru

В современном мире огромное значение имеет экологичность материалов и технологий, в частности за последние десятилетия произошло существенное ужесточение требований, предъявляемых к выхлопным выбросам автотранспорта. Удовлетворение высоким экологическим стандартам немало зависит в том числе и от носителя драгоценных металлов в составе автомобильного катализатора, где он не рассматривается как инертное дисперсное вещество. Напротив, носитель на своей поверхности имеет активные центры той или иной природы, которые оказывают достаточно сильное влияние на катализически активные металлы, наносимые на поверхность [1,2].

В ходе работ были синтезированы методом контролируемого двухструйного осаждения гидроксиды алюминия с их последующим термическим разложением до оксидов при температуре 900°C. Параметры поверхности и пористости полученных образцов исследовали методом адсорбции/десорбции азота.

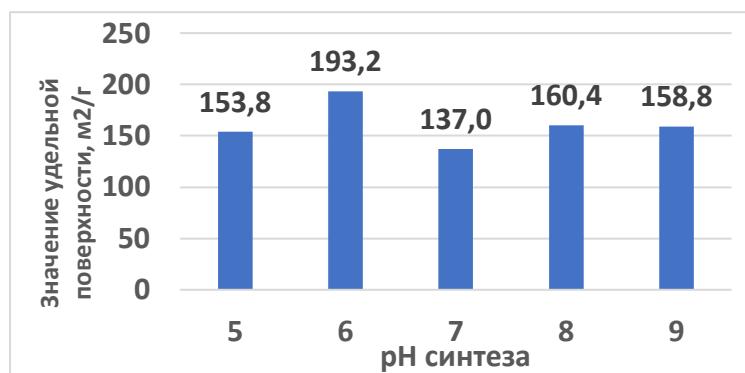


Рис. 1. Значения удельной поверхности образцов, синтезированных из алюмината натрия при различных значениях pH

По результатам проведенных испытаний было показано влияние условий синтеза (таких как pH осаждения, природа исходного прекурсора) на параметры поверхности (удельная поверхность и пористость) оксида алюминия, что позволяет подбирать условия синтеза для получения материала с более развитой поверхностью и более высокой термостабильностью. Полученные результаты имеют практическое применение при производстве термостабильного оксида алюминия в компании ООО «САПФИР – Химические технологии».

[1] Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Изд-во СО РАН, 2011.

[2] Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Thermal stability and characterization of γ -Al₂O₃ modified by rare earths // J.Less-CommonMetals. - 1990. - Vol.162, N 2. - P. 297 – 308.

Получение наноабразива для магнитореологического полирования кристаллов KDP

Сороколетова Н.А.^{1,2}, Серебров Е.И.^{1,2}, Власова А.О.², Беляев С.Н.¹, Белов Д.В.¹

¹Институт прикладной физики РАН им. А.В. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

n.sorokoletova@ipfran.ru

В работе представлена методика синтеза наночастиц диоксида кремния сферической формы модифицированным методом Штобера для использования в качестве наноабразива в технологии магнитореологического полирования поверхности монокристаллов дигидроортофосфата калия (KDP), применяющихся для изготовления лазерных нелинейно оптических элементов. Магнитореологическая обработка поверхности монокристаллов позволяет улучшить шероховатость, устраниТЬ микротрешины и подповерхностные повреждения. Магнитореологические материалы представляют собой жидкие составы, которые в присутствии магнитного поля изменяют вязкость. Тремя основными компонентами магнитореологической суспензии (МРС) являются частицы магнитного карбонильного железа, абразивный полирующий порошок и жидкость-носитель [1]. К форме, размерам и дисперсности абразивных материалов, используемых в составе МРС, предъявляются жёсткие требования в связи с необходимостью обеспечения шероховатости поверхностей оптических элементов, приближающейся к атомарно-гладкой. Для финишной полировки материалов и изделий лазерной оптики широкое применение получили составы с частицами диоксида кремния. В настоящее время одним из наиболее распространённых абразивных материалов в составах МРС является аэросил. Однако недостатками аэросилов является широкий диапазон разброса частиц по размеру и их нерегулярная форма.

В данной работе наноразмерный порошок SiO₂ был получен модифицированным золь-гель методом, который позволил получить продукт высокой химической однородности и чистоты, а также контролировать форму и размер частиц. Методом ИК-спектроскопии проведен анализ структуры и состава синтезированного наноабразива. Для определения фазового состава порошков применялся рентгенофазовый анализ. Морфологию и микроструктуру образцов наночастиц SiO₂ изучали методом СЭМ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ "ФИЦ Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН"
(проект № FFUF-2024-0038)*

[1] Патент № 2808226 Российской Федерации, Состав магнитореологической суспензии для финишной обработки оптических элементов на основе водорастворимых кристаллов: опубликовано 28.11.2023 / Белов Д. В., Беляев С. Н.; заявитель ИПФ РАН.

Пассивация оцинкованной стали в бесхроматных растворах

Сухорукова В.А., Сундукова А.В., Абрашов А.А., Макарова М.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
ilarmu@mail.ru*

В связи с ужесточением экологических требований к продукции машиностроения и электроники предполагается ограничение использования токсичных соединений Cr (VI) при формировании защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованных деталях. Поэтому разработка способов получения на цинке конверсионных покрытий, не содержащих соединений Cr (VI), является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации оцинкованной стали в растворах на основе соединений циркония и редкоземельных металлов.

Проведена оптимизация составов растворов для осаждения самостоятельных защитно-декоративных или адгезионных покрытий, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий, которые могли бы стать альтернативой токсичным хроматным покрытиям.

Разработанные растворы позволяют формировать пассивирующие защитные покрытия на гальванически оцинкованной стали [1,2]. Установлено, что разработанные пассивирующие покрытия на цинке по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями. Разработанные покрытия выдерживают воздействие высоких и низких температур без ухудшения характеристик.

Установлено, что толщина цирконийсодержащих покрытий составляет $\sim 190 \pm 5$ нм, а РЗМ-содержащих покрытий $\sim 210 \pm 5$ нм, что меньше толщины хроматных покрытий, которая может достигать 1000 нм.

Показано, что разработанные покрытия по износстойкости значительно превосходят хроматные покрытия.

Предложенные технологии могут быть использованы для получения на оцинкованной поверхности конверсионных защитных покрытий в качестве защитно-декоративных финишных пленок на цинке, а также для получения на оцинкованной поверхности адгезионно-защитных конверсионных слоев под ЛКП в автомобиле-, машино-, прибо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности.

[1] Abrashov A.A., Sundukova A.V., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Khazanov N.A., Chudnova T.A., Zheludkova E.A. Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2022. V. 11. No. 4. P. 1749-1762.

[2] Abrashov A.A., Sukhorukova V.A., Grigoryan N.S., Sundukova A.V., Grafov O.Yu., Vagramyan T.A. Passivation of galvanized steel in a solution based on hexafluorozirconic acid // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2023. V. 12. No. 3. P. 1374-1391.

Защитные цирконийсодержащие золь-гель покрытия на алюминиевой поверхности

Шлома О.А., Новиков Е.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Гаврилова Н.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
okshloma@yandex.ru

Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят высокотоксичные соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, которые также содержат до $200 \text{ мг}/\text{м}^2 \text{ Cr}^{6+}$, законодательства многих государств существенно ограничивают, либо вовсе запрещают применение конверсионных хроматных покрытий [1].

Настоящая публикация посвящена разработке процесса нанесения защитных золь-гель цирконийсодержащих покрытий, на поверхность алюминиевого сплава АМг6.

Разработан технологический процесс осаждения защитных золь-гель покрытий на алюминиевый сплав АМг6.

Проведена оптимизация составов растворов для осаждения самостоятельных защитных цирконийсодержащих золь-гель покрытий, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий, которые могли бы стать альтернативой хроматным покрытиям.

Установлено, что наибольшей защитной способностью (67 с) обладают золь-гель покрытия сформированные в 1 %-м золе диоксида циркония (рН 1,7) и скорости вытягивания образца 440-450 мм/мин. Показано, что последующая термообработка цирконийсодержащих золь-гель покрытий при температуре 300 °C приводит к увеличению защитной способности с 67 до 120 с. Показано, что при оптимальной скорости вытягивания образца из золя формируются покрытия толщиной 100-120 нм.

Определенные с помощью диаграмм коррозии токи коррозии алюминия с финишным цирконийсодержащим золь-гель покрытием, свидетельствуют о том, что термообработка покрытий до 300°C приводит к снижению скорости коррозии с $1,4 \cdot 10^{-4}$ до $4,86 \cdot 10^{-5} \text{ A}/\text{см}^2$.

Установлено, что цирконийсодержащие золь-гель покрытия по износостойкости не уступают хроматным покрытиям.

С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности сплава АМг6 функциональных покрытий, обладающих защитными свойствами, и может быть использована в качестве защитных покрытий в автомобиле-, машино-, приboro-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности.

[1] Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A., Miroshnikov V.S., Arkhipushkin I.A. Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. № 1. P. 132-144.

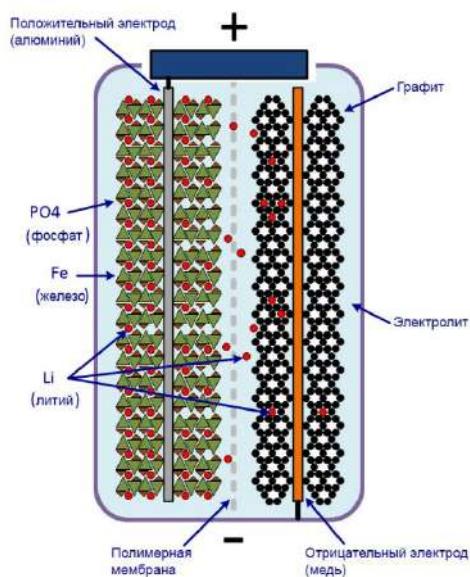
Глубокие эвтектические растворители на основе алкилфосфин сульфида и ментола (фенола)

Яковлева С.А.^{1,2}, Зиновьева И.В.¹, Заходяева Ю.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

²Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
yakovleva.sofya.2014@gmail.com

Быстрый оборот электронных устройств и оборудования, оснащенных литий-железо-фосфатными (LFP) аккумуляторами, привел к увеличению количества отработанных LFP, которые представляют собой вторичный источник ценных металлов, таких как Li, Al, Cu и Fe. Переработка отработанных LFP аккумуляторов, а именно катодного и анодного материала, имеет экономические и экологические значение.



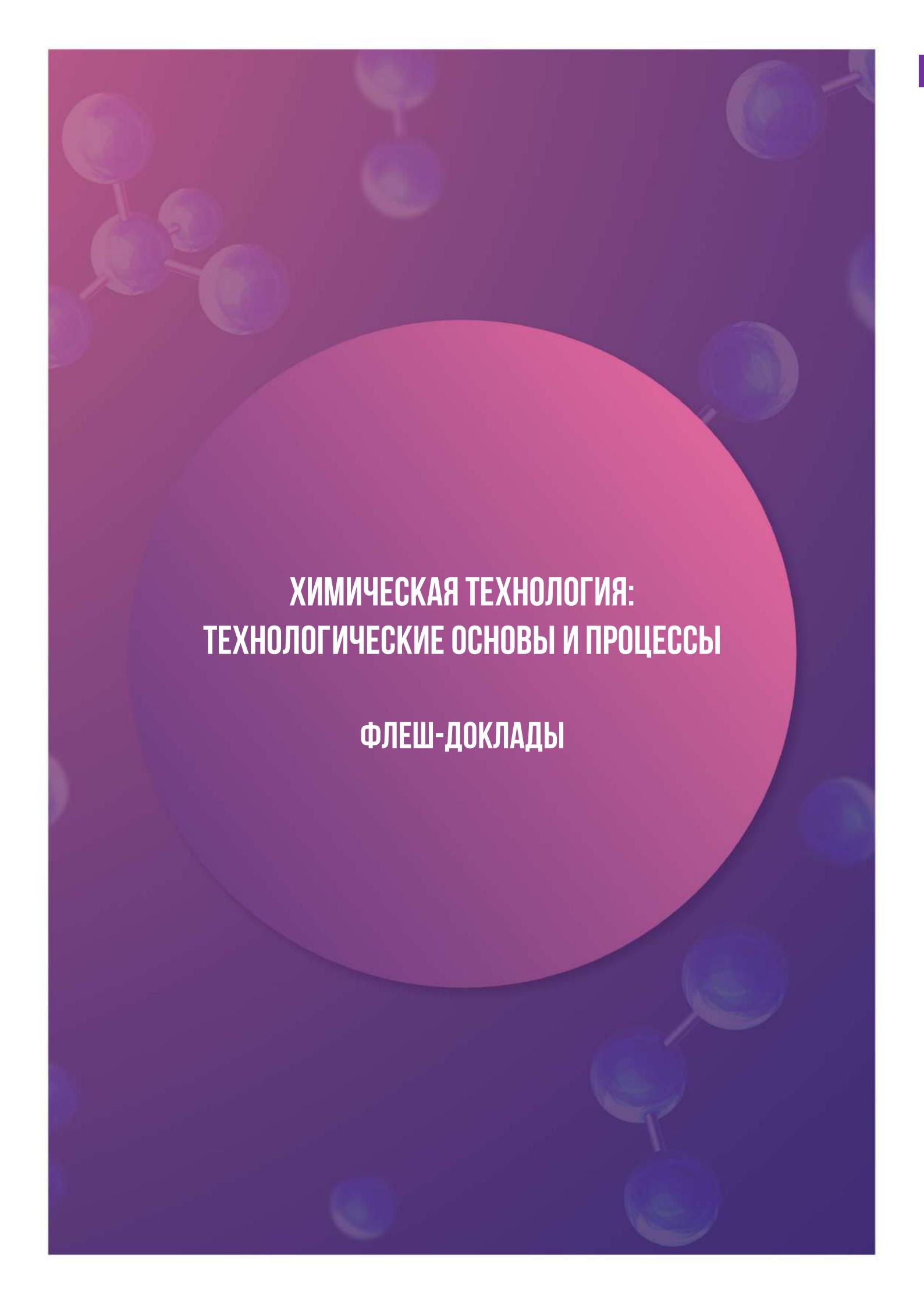
Экстракция является широко используемым методом извлечения ионов металлов из водных растворов [1]. Гидрофобные глубокие эвтектические растворители являются новым классом экстрагентов, которые обладают преимуществами, такими как негорючесть, адаптивный срок хранения, низкая стоимость компонентов и простота приготовления. Данные экстрагенты также могут быть использованы для селективного извлечения ионов металлов из водных растворов [2].

В данной работе предложены новые глубокие эвтектические растворители алкилфосфин сульфид – ментол и алкилфосфин сульфид – фенол. Были получены фазовые диаграммы данных систем, исходя из которых установлены термодинамические отклонения от идеальности. Изучены основные физические свойства синтезированного глубокого эвтектического растворителя: вязкость, плотность, показатель преломления. Были получены ИК-спектры пропускания и спектры ЯМР по ^1H и ^{31}P , которые показали наличие водородной связи в каждой из систем, тем самым подтвердив предполагаемый механизм образования глубоких эвтектических растворителей. На основе полученных данных были выявлены закономерности, позволяющие с определённым приближением определить экстракционную способность глубоких эвтектических растворителей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10275,
<https://rscf.ru/project/23-79-10275/>.

[1] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder et al. Deep Eutectic Solvents (DESSs) and Their Applications // Chemical Reviews. 2014. V. 114. № 21. P. 11060-11082

[2] И. В. Зиновьева, А. Я. Федоров, Н. А. Милевский, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин. Глубокий эвтектический растворитель на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты: свойства и применение // Теор. осн. хим. техн. 2021. Т. 55, С. 299–308.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ

ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ

Физико-химические подходы к оценке безопасности моющих средств для овощей и фруктов

Козлова А.А.^{1,2}, Андреев С.В.^{1,2}

¹Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ-МИРЭА, Москва, Россия

²Институт дезинфектологии ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора,
Москва, Россия
aleksandrova25.09@gmail.com

Безопасность продуктов питания является важным фактором обеспечения санитарно-эпидемиологической безопасности. Фрукты и овощи могут участвовать в распространении патогенных и условно патогенных биологических агентов, поэтому важно обеспечивать их микробиологическую чистоту, особенно в детских и дошкольных организациях. Для снижения микробной обсемененности могут использовать различные моющие и дезинфицирующие средства. Несмотря на то, что они могут эффективно снижать численность микроорганизмов, их остаточные количества могут в свою очередь негативно воздействовать на здоровье человека.

Современные подходы не позволяют эффективно определять остаточные количества моющих и дезинфицирующих средств на поверхности фруктов и овощей. Действующие методики предназначены для оценки общего содержания неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и не учитывают современный состав продуктов смесевой химии. Так, в ГОСТ 32443 в качестве модельных ПАВ используются додецилсульфат натрия и полиэтоксилированныеmonoалкилфенолы [1].

В этой работе мы разработали новые подходы к определению остаточных количеств моющих средств на поверхности овощей и фруктов. Для разработки методики была разработана схема валидации, которая позволяет определить полноту смывания ПАВ и их смесей. В качестве модельных веществ были использованы широко применяющиеся в моющих средствах алкилбензолсульфокислота, сульфоэтоксилат натрия и полиэтоксилированные спирты. Для сравнения результатов по предложенной методике с известными использовались упомянутые выше додецилсульфат натрия и полиэтоксилированные monoалкилфенолы. В качестве аналитического окончания оценивалась применимость двух методов – спектрофотометрического и высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором и детектором заряженных аэрозолей. Разработанная методика показала более адекватные результаты по сравнению с известными при оценке эффективности смывания как модельных, так и промышленно выпускаемых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Бюджета Российской Федерации 122042700052-1

[1] ГОСТ 32443. Товары бытовой химии. Методика определения смываемости с посуды. – Введ. 2015-01-01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 7 с.

Выщелачивание активных материалов аккумуляторов типа LFP с последующим экстракционным выделением Li, Fe, Al и Cu

Саломатин А.М.^{1,2}, Зиновьева И.В.¹, Заходяева Ю.А.¹

¹ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

amsalomatin@edu.hse.ru

В последние годы спрос на литий-ионные аккумуляторы, которые являются одними из самых перспективных устройств хранения энергии, существенно возрос, при этом ожидается, что к 2030 году спрос достигнет 4700 гигаватт-часов (в сравнении с 700 гигаватт-часов в 2022 году) [1]. Востребованым типом литий-ионных аккумуляторов становится литий железо-фосфатный (LFP) за счет активного использования в производстве электромобилей. Растущее число отработанных аккумуляторов делает необходимым разработку актуальных технологий переработки с целью вторичного использования содержащихся металлов.

Гидрометаллургический метод переработки отработанных источников тока обладает рядом достоинств по сравнению с пирометаллургическим: меньшие энергозатраты, более гибкий подбор условий и высокая селективность. Выщелачивание решает задачу перевода твердых компонентов в раствор, однако для получения чистых соединений требуется разделение ионов металлов. Перспективной технологией для дальнейшего разделения металлов из полученного раствора выщелачивания является применение глубоких эвтектических растворителей в качестве экстрагентов [2]. Они уже успешно применяются на модельных растворах выщелачивания различных видов аккумуляторов, однако подбор глубокого эвтектического растворителя под конкретный тип аккумуляторов и технологию выщелачивания остается важной наукоемкой задачей.

В данной работе было осуществлено совместное выщелачивание катода и анода отработанного аккумулятора типа LFP соляной, серной и азотной кислотами, получена зависимость степени выщелачивания от времени протекания процесса, природы минеральной кислоты и ее концентрации, соотношения фаз твердое: жидкость и от концентрации добавленного окислителя. Получены количественные характеристики дальнейшего экстракционного извлечения Li, Fe, Al и Cu с использованием гидрофобного глубокого эвтектического растворителя на основе фосфорорганического экстрагента, что позволит в будущем создать полную технологическую схему переработки и разделения компонентов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10275,

<https://rscf.ru/project/23-79-10275/>.

[1] Аренков И.А. и др. Аналитический обзор рынка производителей литий-ионных аккумуляторов. Экономика, предпринимательство и право. 2023. Т. 13. № 12. С. 5963-5980.

[2] Zante G., Boltoeva M. Review on Hydrometallurgical Recovery of Metals with Deep Eutectic Solvents // Sustain. Chem. 2020. V. 1. P. 238-255.

Гибридные материалы на основе мембранны aquivion и неорганических допантов

Стреттон Н.С.^{1,2}, Сафонова Е.Ю.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

² Высшая школа экономики, Москва

stretton.nastasia@gmail.com

В топливных элементах в качестве электролита преимущественно используют мембранны на основе перфторсульфополимеров. Однако, протонная проводимость данных мембранны снижается при уменьшении влажности, что приводит к снижению мощности топливных элементов. Для предотвращения этого мембранны допидают с различными соединениями. В связи с этим, целью данной работы является исследование влияния модификации перфторсульфополимерных мембранны с короткой боковой цепочкой (Aquivion) наночастицами гидратированных оксидов (SiO_2 , TiO_2) и кислой цезиевой солью фосфорно-вольфрамовой ГПК на их транспортные свойства.

Методом отливки из дисперсий перфторсульфополимера Aquivion (эквивалентная масса 790 г/моль) в N-метил пирролидоне были получены гибридные мембранны, содержащие 3 мас.% допантов. Были изучены влагосодержание и протонная проводимость полученных мембранны.

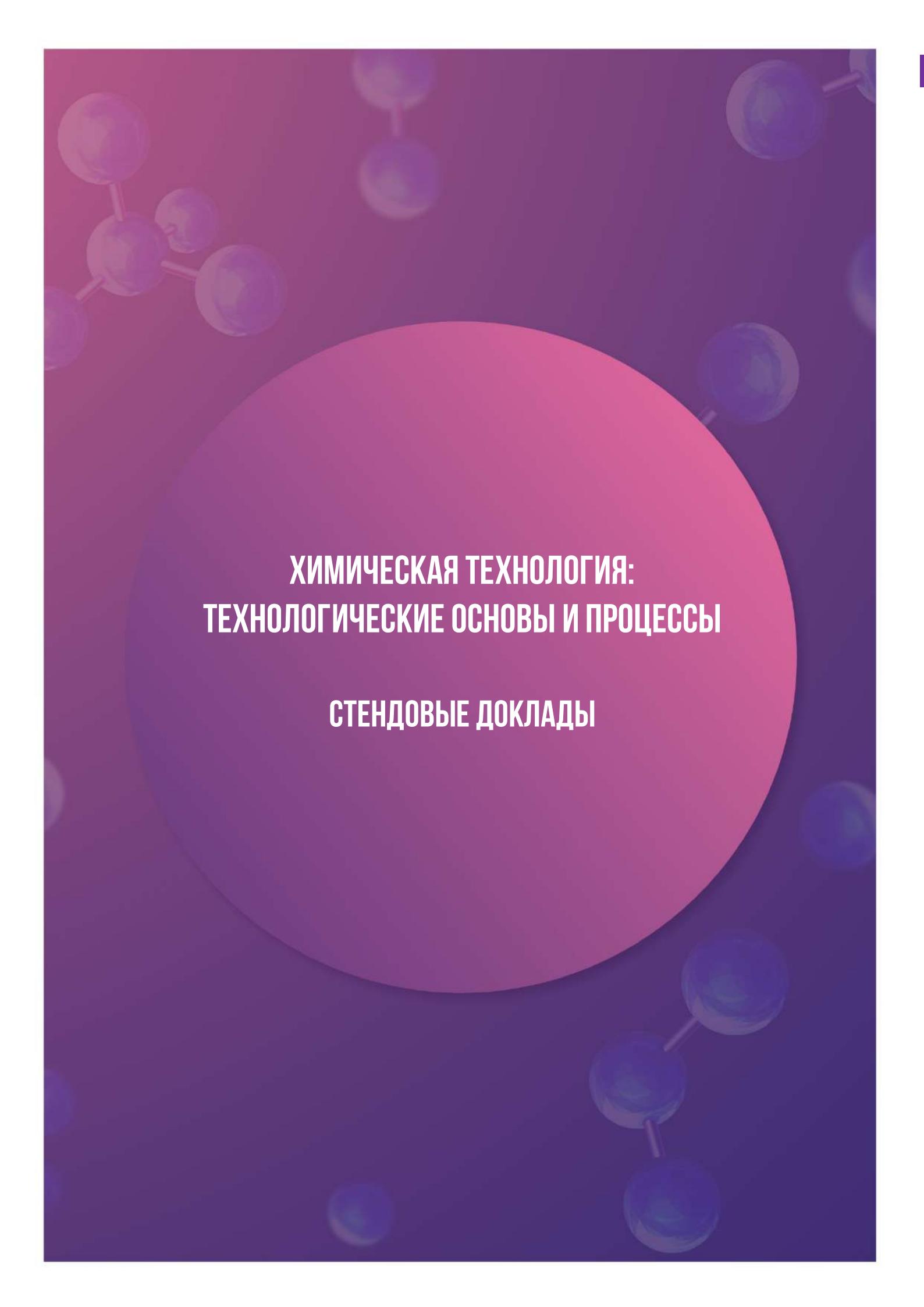
Внедрение гидроильных допантов приводит к увеличению влагосодержания гибридных мембранны на 7.0-10.1 мас.% по сравнению с немодифицированной мембранны Aquivion. Наиболее существенный гибридный эффект наблюдается при внедрении гидратированных оксидов.

При введении допантов в поры мембранны протонная проводимость гибридных мембранны, при RH=100%, увеличивается по сравнению с проводимостью исходной мембранны Aquivion. При обоих влажностях RH=32% и RH=100%, протонная проводимость гибридной мембранны Aquivion + $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ выше, чем остальных. Это может быть обусловлено ростом концентрации протонов в материале, участвующих в процессе ионного переноса [1].

В целом, следует отметить, что модификация мембранны Aquivion наночастицами гидратированных SiO_2 и TiO_2 и кислой цезиевой солью фосфорно-вольфрамовой ГПК приводит к увеличению их протонной проводимости при высокой и низкой влажности.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149,
<https://rscf.ru/project/21-73-10149>.*

[1] Осипов А. К., Сафонова Е. Ю., Ярославцев А. Б. Гибридные материалы на основе мембранны Nafion и кислых солей гетерополикислот $\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{M}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) — Журнал неорганической химии, 2016



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Advantages of commonly used inorganic flame retardant – ATH

Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Abdalova S.R.

*Institute of Polymer Materials of Ministry of Science
and Education Republic of Azerbaijan, Sumgait city, Azerbaijan
mustafayevafatima@mail.ru*

Progress in the creation and industrial production of polymers has a negative side, due to the high flammability of most produced polymers, as a result of which, when introduced, the overall fire hazard increases. Being organic in nature, polymeric materials present a high potential for the occurrence and spread of fire, as well as the manifestation of fire hazards leading to loss of life and property damage. Addition of flame retardants is a conventional way to endow polymers with flame retardance. Commercially available flame retardants cannot satisfy all applications and expectations. Halogen-containing compounds are well known to have very good flame-retardant effects, however halogen compounds can lead to potential health and environmental hazards. Consequently, researchers are focusing on environmental-friendly halogen-free flame retardants. Inorganic flame retardants, such as aluminum trihydrate (ATH) possess many advantages including environment-friendliness, low cost, smoke suppression, low toxicity, melt drip suppression, low corrosion, thus increasingly applied in polymer materials in recent years [1]. ATH is, presently, the most used flame retarder, and the cost-benefit relationship is the main reason for its increasing use. ATH act in both the condensed phase and the gas phase. In order to achieve high flame retardancy, high loading of ATH is required, which sacrifices mechanical properties due to poor compatibility between inorganic and organic phases. Although there have been many studies focusing mainly on this problem the issue remains relevant due to the growing demand for the use of this flame retardant. The addition of compatibilizers can improve the compatibility of fillers to matrix polymers [2]. The main purpose of present work is to improve the physical and mechanical properties of the composite based on PP/ATH with the addition of a compatibilizer. In the presented study ATH was added in different concentrations of 1, 3, 5, 10, 20, 30, and 50 (wt %) to polypropylene random copolymer (PP). The increasing polarity with addition of compatibilizer is apparently useful in imparting a high degree of polymer-filler surface interaction, which is very important for polymer composites with high loading fillings in practical applications. In the study, 3 different compatibilizers with different composition and amount were used: DuPontTM Fusabond ® P353 (3 wt%), Exxelor PO 1020 (2 wt%) and LIBAID T-2 (1 wt%). All three additives had a positive effect on the physical-mechanical properties.

[1] Xu Z.-S., Yan L., Chen L. Synergistic flame retardant effects between aluminum hydroxide and halogen-free flame retardants in high density polyethylene composites // Procedia Engineering. 2016. Vol. 135. P. 631-636. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.01.130>

[2] Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Ismayilov I.A. The effect of compatibilizer on the properties of a highly filled composite based on aluminum hydroxide and a mixture of high- and low-density polyethylenes // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. Vol. 13. P. 225–230. <https://doi.org/10.1134/S2075113322010282>

Влияние неорганических наполнителей на ударную вязкость композитов на основе вторичного полипропилена

Анисимова Д.С., Сугатов Д.С., Горбунова Е.М.

Воронежский государственный университет инженерных технологий (ВГУИТ)
dariya.anisimovaS@mail.ru

Полимерные отходы составляют большой объем среди твердых бытовых и промышленных отходов. Большую часть среди них занимает полипропилен, из-за широкого набора свойств, позволяющих использовать его во многих отраслях промышленности. Однако существенным недостатком данного полимера являются низкие физико-механические свойства, в частности низкая стойкость к ударным нагрузкам. Данную проблему, а также проблему большого количества пластиковых отходов, можно решить изготовлением композитов на основе вторичного полипропилена с добавлением неорганических наполнителей, которые улучшают физико-механические свойства. Одним из таких наполнителей является тальк, который способен поглощать механическую энергию в процессе деформации и разрушения под действием ударной нагрузки.

Целью данной работы является исследование влияние неорганических наполнителей, а именно талька, на ударную вязкость композитов из вторичного полипропилена.

Для измерения ударной вязкости были изготовлены 4 образца полимерных композитов методом литья под давлением, путем смешения вторичного полипропилена и талька с помощью гравиметрического бункера дозатора. Ударную вязкость образцов без надреза определяли при + 23 °C по методу Шарпи (ГОСТ 4647 – 2015): сущность метода заключалась в испытании, при котором образец, лежащий на двух опорах, подвергался удару маятника с постоянной скоростью. Результаты испытаний полипропиленовых композитов с различным содержанием талька представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Ударная вязкость полипропиленовых композитов с различным содержанием талька.

№ образца	Содержание талька, %	Ударная вязкость по Шарпи при T = +23 °C, кДж/м ²
1	0	46,44
2	5	52,46
3	10	65,03
4	15	62,50
5	20	48,62
6	40	29,41

Установлено, что оптимальным количеством неорганического наполнителя является 5-10 % масс. ч., при которых композиты на основе вторичного полипропилена характеризуются повышенной стойкостью к ударным нагрузкам. При повышении содержания талька выше 10 % происходит уменьшение показателя ударной вязкости.

Синтез оксида алюминия методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении рН из алюмината натрия

Галиаскарова М.Р., Жиренкина Н.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия
sherlocked221b69@mail.ru

Оксид алюминия (ОА) представляет собой доступный механически прочный и гидролитически устойчивый сорбент. Морфология существенно влияет на его характеристики [1], в связи с чем существует значительный интерес к разработке новых методов синтеза и обнаружения γ - Al_2O_3 . Гидрометаллургический способ синтеза оксидов металлов позволяет получать порошки с контролируемыми свойствами, для чего необходимо знание закономерностей процесса осаждения прекурсоров-гидроксидов.

Для получения гидроксида алюминия проводили контролируемое двухструйное осаждение одновременным дозированием в реакционный объем алюмината натрия и раствора азотной кислоты при поддержании постоянного значения pH и перемешивании верхнеприводной мешалкой. В процессе осаждения отбирали пробы для исследования изменения размеров частиц. Гидролиз проводили при значениях pH равных от 5 до 9 ед. (образцы AlNa-5, AlNa-6 т.д., соответственно). Изменение размеров частиц в процессе осаждения (рис. 1) определяли методом лазерной дифракции.

Показано, что с ростом значения pH осаждения от 6 к 9 единицам средний массовый диаметр частиц увеличивается на конец осаждения. Для образца AlNa-5 видно, что в течение первых двадцати минут осаждения происходит постепенное увеличение среднего диаметра частиц, затем значение D(4,3) остается примерно на одинаковом уровне.

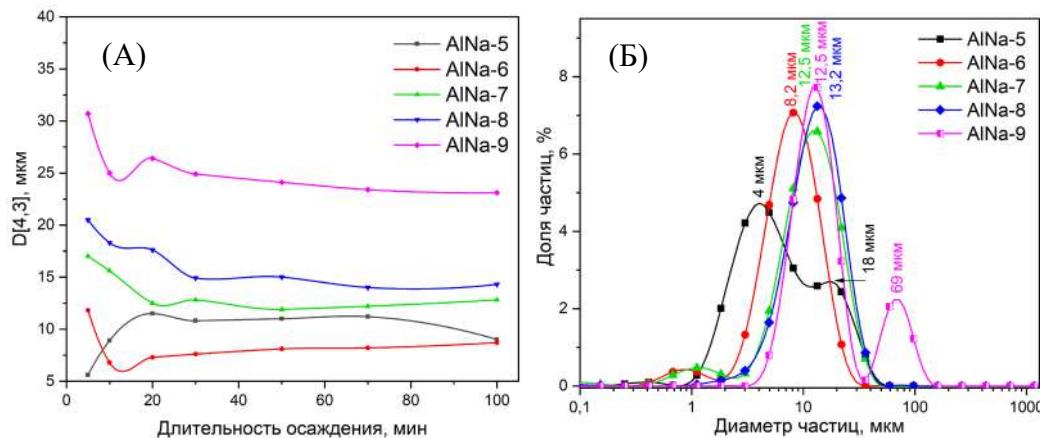


Рис. 1. Графики изменения среднего массового диаметра частиц в процессе осаждения (А) и распределения частиц по размерам в суспензии на конец осаждения (Б)

[1] Ahmed S. Jbara, Zulkafli Othaman, Ali A. Ati, M.A. Saeed, Characterization of γ - Al_2O_3 nanopowders synthesized by Co-precipitation method, Materials Chemistry and Physics, (2016), doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.015

Химическое структурирование анодного оксида алюминия с высоким пространственным разрешением

Дербенев В.А.¹, Калинин И.А.^{1,2}, Плешаков Г.А.¹, Росляков И.В.¹, Напольский К.С.^{1,2}

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
deabaderb@gmail.com*

Анодный оксид алюминия (АОА), получаемый электрохимическим окислением (анодированием) алюминия в кислых растворах электролитов, является уникальным пористым материалом с высокой анизотропией свойств и возможностью регулировки параметров пористой структуры. Для применения АOA в нанотехнологиях возникает необходимость структурирования пленок АOA. Наиболее простым и универсальным способом получения структур из АOA необходимого размера и формы является комбинация процессов анодирования и фотолитографии. Таким образом, целью данной работы стало получение анизотропных материалов на основе пористых пленок анодного оксида алюминия с высоким пространственным разрешением с помощью химической фотолитографии.

Объектами исследования служили пористые пленки АOA, полученные по методике жесткого анодирования в 0,3 М растворе $H_2C_2O_4$. Анодирование предварительно отполированной алюминиевой фольги толщиной 100 мкм проводилось при напряжении 100 В, температуре 0,5 °С до образования пленки АOA толщиной 34 мкм. Далее на поверхность АOA методом центрифугирования наносили пленку фоторезиста AZ 5214E толщиной 2 мкм. Экспонирование фоторезиста проводили через фотомаску требуемой геометрии в контактном режиме в течение 12,5÷50,0 с, что соответствует дозе излучения 48÷185 мДж/см². После проявления выполняли структурирование АOA через сформированную маску фоторезиста в 0,6 М растворе H_3PO_4 при 60 °С и перемешивании 300 об/мин.

С помощью оптической и растровой электронной микроскопии было установлено оптимальное время травления пленок АOA до и после проведения фотолитографии. Оказалось, после фотолитографии время, необходимое для полного травления АOA, увеличивается с 18 до 39 мин, что говорит о частичном попадании фоторезиста в поры на стадии нанесения. Пропускание полученной пленки АOA в оптическом диапазоне чувствительности фоторезиста составило 0,3, поэтому доза лампы была увеличена до 185 мДж/см² с целью полного экспонирования фоторезиста проникшего в поры на глубину до 10 мкм. Это привело к уменьшению времени травления до 30 мин. Изменение линейных размеров структурируемых областей в этом случае оказалось равным 15 мкм.

Полученные результаты говорят о необходимости дальнейшей оптимизации условий фотолитографии с целью повышения разрешения процесса. В связи с этим было принято решение нанести слой алюминия на поверхность АOA для увеличения отражательной способности поверхности и предотвращения проникновения фоторезиста в поры.

Оптимизация состава жидкого щелочного обезжиривателя, применяемого для линий непрерывного цинкования и непрерывного отжига

Емельянов С.С., Агеева А.А., Филиппов Д.В.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново, Россия
ageevanasty2@yandex.ru*

Процессы нанесения покрытий для защиты металла от коррозии представляют значительный интерес. Как правило, перед нанесением гальванического покрытия поверхность очищают методом обезжиривания. Состав обезжиривателя непосредственно влияет в дальнейшем на степень закрепления наносимого покрытия [1].

В настоящей работе при подборе веществ для химической очистки и обезжиривания различными методами исследовались композиции, способные устойчиво работать в щелочной среде. Исследования проводились при температурах 25 и 50⁰С. Все растворы готовились на дистиллированной воде.

Установлено, что введение поверхностно-активных веществ в водно-щелочные растворы усиливает эмульгирующее действие раствора, снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз и обеспечивает образование мицеллярных структур, состоящих из большего числа молекул и ионов, которые формируются при диспергировании фазы или при возникновении новой фазы в процессе ее конденсации из молекул и ионов.

В результате подобрана оптимальная композиция обезжиривателя, содержащего ПАВ и определены показатели преломления, пенообразования, поверхностного натяжения и устойчивости изученных систем.

Показано, что ПАВ, благодаря процессу мицеллообразования способствуют диспергированию твердых и эмульгированию жидких загрязнений и создают благоприятные условия для быстрого и эффективного удаления жировых и некоторых других видов загрязнений с поверхности стали.

[1] Éva Dénes, Anna Fauszt, László Kopasz, Péter Török, Balázs Verő, Laboratory Experiments for Studying the Surface Preparation and Annealing Processes before Continuous Hot Dip Galvanizing, Materials Science Forum Vols. 537-538. – 2007. – p. 25-32.

Осаждение гидратированного оксида циркония методом КДО при различных значениях рН

Жиренкина Н.В., Галиаскарова М.Р.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия
nina_zhirenkina@mail.ru

Керамические материалы на основе диоксида циркония применяют во многих сферах техники, промышленности и медицины благодаря уникальному сочетанию свойств. На основе диоксида циркония создают оптические покрытия, сенсоры, катализаторы, твердооксидные топливные элементы. Диоксид циркония широко интересен как в прикладных, так и фундаментальных исследованиях. Разработка простого и эффективного подхода к синтезу порошков ZrO_2 контролируемого размера с высокой степенью кристалличности и воспроизводимостью результатов по-прежнему остается сложной задачей.

Метод контролируемого двухструйного осаждения является простым, не требует сложного оборудования, обеспечивает воспроизводимость свойств получаемых порошков за счет неизменных условий. Осаждение гидратированного оксида циркония проводили при значениях рН от 3 до 8 в течение 150 минут с отбором проб. График средних объемных диаметров частиц в зависимости от рН осаждения при увеличении длительности осаждения гидратированного оксида циркония приведен на рис.1.

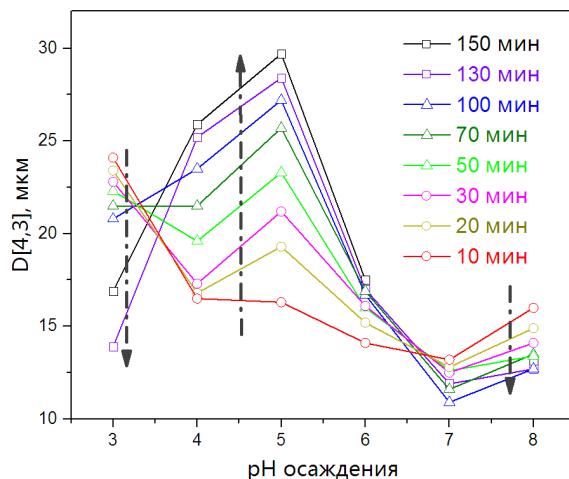


Рис. 1. Средние объемные диаметры частиц по длительности осаждения гидратированного оксида циркония в зависимости от рН среды

Показано снижение размеров частиц гидратированного оксида циркония при увеличении длительности синтеза для значений рН осаждения, равных 3, 7, 8 (флокулированные осадки), и увеличение размеров частиц для значений рН осаждения от 4 до 6 (агрегированные осадки).

*Работа выполнена при поддержке совета по грантам
Президента Российской Федерации СП-2022*

Разработка никель- и медьсодержащих катализических систем для селективного гидрирования диметилоксалата до этиленглиогля

Журавлева В.С.^{1,2}, Шестеркина А.А.¹, Береснев К.А.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
vickey.vi202@gmail.com

Гидрирование сложных эфиров до соответствующих спиртов представляет значительный интерес в нефтехимическом и тонком органическом синтезе, а также в производстве биотоплива. Продукты реакции, такие как этанол, пропанол и этиленгликоль, широко применяются в пищевой, топливной, химической и др. Для промышленного гидрирования сложных эфиров обычно используется катализатор Адкинса (хромиты меди и цинка) [1], однако, несмотря на эффективность, данный катализатор является токсичным и требует жестких условий реакции, в связи с чем, разработка более экологически безопасного катализатора на основе неблагородных металлов, таких как никель и медь является актуальной задачей гетерогенного катализа.

В работе были подготовлены монометаллические Cu и Ni катализаторы, а также биметаллические катализаторы, модифицированные малым количеством благородного металла (до 1 масс. %), в частности, Pt и Pd. Образцы были получены двумя методами: термическим гидролизом мочевины и пропиткой носителя по влагоемкости. Исследование свойств полученных образцов осуществляли комплексом физико-химических методов анализа. Так, результаты РФА подтвердили образование фазы филосиликата в осажденных образцах, а в пропитанных образцах обнаружили оксидную фазу металлов. Методом ПЭМ была изучена структурная характеристика катализаторов. В образцах, приготовленных методом осаждения, была обнаружена нитевидная структура, характерная для филосиликатной фазы, а в образцах, синтезированных методом пропитки, наблюдалось образование сферических наночастиц.

Исследование активности полученных катализаторов проводили в проточной установке при T = 160-200 °C, pH₂ = 3.0 МПа, m(кат.) = 100 мг. Лучшие катализитические свойства показал медный катализатор, приготовленный методом пропитки и допированный 1 масс. % Pt: за 5 часов реакции конверсия ДМО составила 99.5 % с селективностью образования ЭГ 97.7 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, №23-73-01034.

[1] D. Kubička, J. Aubrecht, V. Pospelova and et al. Catalytic conversion of furfural-acetone condensation products into bio-derived C₈ linear alcohols over Ni-Cu/Al-SBA-1 — Catalysis Communications. 2018.

Анализ транспортной селективности ионообменных мембран в процессе электродиализа

Манин А.Д.^{1,2}, Голубенко Д.В.²

¹Факультет Химии НИУ ВШЭ, Москва, Россия

²Лаборатория ионики функциональных материалов, Москва, Россия

manin1609@mail.ru

Исследование селективности анионообменных мембран, особенно селективности к транспорту однозарядных ионов, привлекает огромный интерес со стороны научного сообщества в последнее время. В данной работе были проведены измерения селективности коммерческой и поверхностно модифицированной анионообменной мембранны в процессе электродиализа в лабораторной шестикамерной ячейке (рис. 1). Изучено влияние состава камеры концентрата, концентраций электролитов в камерах концентрата и дилюата в диапазоне 0.004 - 0.5 М, величины удельного тока в диапазоне 0.82 - 9.0 МА/см², времени обессоливания, скорости перемешивания на величины потоков и коэффициентов селективности Р(Cl/SO₄). Для объяснения наблюдаемых закономерностей были проведены диффузационные эксперименты и численное моделирование в пакете программ COMSOL®.

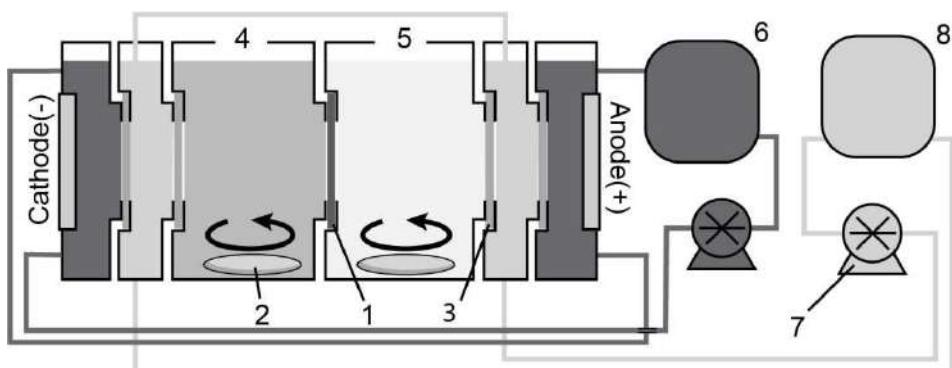


Рис. 1. Схема электродиализной лабораторной ячейки: 1 – исследуемая анионообменная мембра, 2 – магнитный якорь, 3 – катионообменная мембра, 4 – камера обессоливания, 5 – камера концентрата, 6 – циркулируемый электродный раствор, 7 – перистальтический насос 8 – циркулируемый вспомогательный раствор

Показано, что выбор способа проведения модельного обессоливания смеси хлоридов и сульфатов значительно влияет на значения коэффициентов селективностей и точность их определения как для стандартных, так и для поверхностно модифицированных мембран. Для последних варьирование условий процесса электродиализа изменяет эффект от модификации на величину Р(Cl/SO₄) в диапазоне 0 - 40%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ №23-43-00138

Перспектива масштабного применения золошлаков гидроудаления Ангренского ТЭС как добавку в портландцемент

Махсудова Н.Д.

*Научная лаборатория и испытательный центр «Стром» при ИОНХ АН РУз
nazima-25@mail.ru*

В последние годы в Узбекистане резко повысился спрос на строительство жилых зданий и объектов инфраструктуры, что привело к использованию цемента в больших объемах. Прогноз на будущее остается позитивным, однако, в настоящее время основное внимание уделяется энерго- и ресурсосбережению в цементной промышленности. Вместе с этим, весьма актуален также вопрос достижения снижения вреда здоровью человека и экологическому аспекту производство клинкера и цемента. Решение этих проблем могут быть достигнуты за счет выпуска малоклинкерных цементов с использованием вторичных сырьевых ресурсов.

В настоящее время в нашей лаборатории проводятся исследования по тематике «Кратковременное низкотемпературное легирование клинкера золоотходами гидроудаления ТЭС и свойства портландцемента на его основе», направленные по возможности повышения активности и применения «мокрых» золоотходов в качестве модификатора путем кратковременного легирования ими раскаленного клинкера, выходящего из врачающейся печи или же путем их подачи на слой горячего портландцементного клинкера, выходящего из колосникового холодильника после охлаждения. При этом, «мокрые» золошлаки, проникая в поры горячего клинкера, теряют свою влагу, термоактивируются и на поверхностном слое образуют «добавку-присадку». Легированный таким образом клинкер с «добавкой-присадкой ЗШО» подвергается помолу совместно с добавкой гипсового камня с получением общестроительных и пущлановых цементов в зависимости от содержания «добавки-присадки ЗШО» в размалываемом клинкере.

Химический состав исследуемой пробы золошлака гидроудаления Ангренского ТЭС отличается высоким содержанием оксидов кремния и алюминия ($\text{SiO}_2=62,69$ и $\text{Al}_2\text{O}_3=19,08\%$). Концентрация прочих оксидов невысока: железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3=6,26\%$); кальция ($\text{CaO}=4,38\%$); магния ($\text{MgO}=2,11\%$); щелочей ($\text{Na}_2\text{O}=0,76$ и $\text{K}_2\text{O}=1,84\%$); ангидрида серной кислоты ($\text{SO}_3=1,0\%$) и потерь при прокаливании (п.п.п.=1,88%). Химический анализ золошлаковых отходов показывает, что большая их часть состоит из оксидов кремния, алюминия и железа, что позволяет их применение в качестве высококремнеземистых и алюмосиликатных добавок в количестве 20-40% после соответствующей термообработки с получением портландцементов марок 400-500. В минерalogическом составе «мокрых» золошлаковых отходов присутствуют кварц с $d/n=(0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,220; 0,212; 0,198; 0,181; 0,154\dots)$ nm, кальцит с $d/n=(0,303)$ nm, анортит с $d/n=(0,317)$ nm, гематит с $d/n=(0,269; 0,253\dots)$ nm и десятиводный однокальциевый гидроалюминат с $d/n=(0,534; 0,747\dots)$ nm, что хорошо согласуется с данными химического анализа. Характерной особенностью золошлаков является наличие в них остатков топлива, количество которых не превышает 1%.

В настоящее время установлен градиент оптимальной температуры термоактивации «мокрых» золошлаков с тем, чтобы определить на каком технологическом переделе производства портландцементный клинкер подвергать кратковременному легированию из печи: непосредственно на выходе из печи, перед колосниковым холодильником или после холодильника – на стадии транспортировки на клинкерный склад. В лабораторных условиях идет процесс легирования клинкера при температурах 400-1000°C с целью оптимизации температуры легирования клинкера и дозировки ЗШО, подаваемого на слой клинкера.

Поверхностная модификация катионообменных мембран МК-40 путем введения наночастиц фосфата циркония

Минакова П.В.^{1,2}, Стенина И.А.¹

¹Лаборатория ионики функциональных материалов, ИОНХ РАН

²НИУ «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия
rvtminakova@edu.hse.ru

Полимерные ионообменные мембранные необходимы для проведения такого важного процесса как электродиализ. Электродиализ может быть направлен как на полное удаление ионов, так и на исключение строго определенных ионов из раствора, основные области его применения: опреснение морской воды, глубокая очистка биологических и медицинских препаратов, деминерализация молочной сыворотки и подготовка воды для теплоэнергетики. В основе мембраны МК-40 лежит сульфирированный со-полимер стирола и дивинилбензола.

Один из распространённых методов повышения селективности при электродиализе в парах одно-зарядных и двухзарядных катионов – внедрение в мембрану наночастиц солей металлов, в данном случае допантом выступает фосфат циркония. Модификация проводилась только с одной стороны и количество допанта составляло от 1.4 до 2 % (по массе). Сначала все образцы обрабатывали оксохлоридом циркония, после чего выдерживали в растворах NaH₂PO₄ (1 М, образец МК-40_Zr_NaH₂PO₄), H₃PO₄ (1 М, образец МК-40_Zr_H₃PO₄) и NH₄H₂PO₄ (0.5 М, образец МК-40_Zr_NH₄H₂PO₄). Такой подход позволяет осадить фосфат циркония напрямую в порах мембраны.

Были измерены вольт-амперные характеристики образцов, их селективность, проводимость, влагосодержание, содержание допанта, ионообменная емкость и числа переноса, также с помощью СЕМ анализировалось распределение допанта в объеме мембраны.

Измерение селективности в четвертичной смеси Na/Ca/Li/Mg (табл. 1) показало, что модифицированная и немодифицированная стороны различаются незначительно и находится в пределах погрешности с небольшим превосходством немодифицированной стороны. В среднем наблюдается небольшое увеличение селективности в сторону однозарядных ионов

Название образца	P(Na/Ca)	P(Li/Mg)
МК-40	0,232	0,179
МК-40_Zr_NaH ₂ PO ₄ _nemod	0,312	0,215
МК-40_Zr_NaH ₂ PO ₄ _mod	0,247	0,193
МК-40_Zr_H ₃ PO ₄ _nemod	0,312	0,221
МК-40_Zr_H ₃ PO ₄ _mod	0,289	0,220
МК-40_Zr_NH ₄ H ₂ PO ₄ _nemod	0,253	0,240
МК-40_Zr_NH ₄ H ₂ PO ₄ _mod	0,280	0,274

Таб. 1 Селективность в четвертичной смеси Na/Ca/Li/Mg поверхностью-модифицированных мембран МК-40.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского научного фонда РНФ-23-43-00138

Оценка гидратационной способности портландцемента с добавками портландцемента и активированного микрокремнезема

Мукимов А.С.¹, **Тураев Х.Х.**², **Тожиев П.Дж.**², **Каримов М.У.**²

¹Термезский государственный университет, Термез

²Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии, Ташкент
abdullotukimov2@gmail.com

В наших научных исследованиях с целью снижения расхода цемента, который считается важным для строительной отрасли, и повышения его прочности, добавление 10% активированного микрокремнезема, который получают как второстепенный продукт при производстве ферросилициевых сплавов, по отношению к массе цемента, обеспечивает хороший ход гидратации портландцемента [1-2]. Из таблицы 1 видно, что при добавлении 10% активированного микрокремнезема к традиционному портландцементу прочность на сжатие образца цемента на 36% выше, чем у традиционного образца портландцемента.

Таблица 1. Прочность на сжатие образцов портландцемента



В результате гидратации C_2S и C_3S в цементе образование несколько более слабых кристаллов $Ca(OH)_2$ и его пущолановая реакция с активным микрокремнеземом улучшают ход вторичной гидратации и увеличивают образование CSH. Активация микрокремнезема повышает реакционные свойства содержащегося в нем SiO_2 . При этом активный SiO_2 , содержащийся в микрокремнеземе, приводит к уменьшению количества $Ca(OH)_2$ и увеличению C-S-H за счет реакции пущолана с $Ca(OH)_2$, который является слабым продуктом гидратации. Высокое содержание $Ca(OH)_2$ в цементной матрице снижает прочность цемента. В результате реакции вторичной гидратации активированного микрокремнезема с $Ca(OH)_2$ он образует кристаллы C-S-H и C-A-H и повышает прочность цемента.

[1] A.S.Mukumiv.,X.X. Turayev , M.U. Karimov, P.J. Tojiyev Increasing the strength of portland cement with the use of activated micro silica European Chemical Bulletin 2023– 1983-1991

[2] Kh.Kh. Turayev, A.S. Mukimov, P.J. Tojiyev, M.U. Karimov Physico-chemical properties of micro-silica cement composite UZBEK CHEMICAL JOURNAL 4 / 2023

Технология получения высоконаполненных композиционных портландцементов с гибридными добавками

Мухитдинов Д.Д.

Научная лаборатория и испытательный центр «Стром ИОНХ АН РУз
dilshodmukhitdinov524@gmail.com

Президент Узбекистана Шавкат Мирзиёев 18 января 2024 года на селекторном совещании указал руководителям соответствующих подразделений отраслей экономики на необходимость обеспечения экологической безопасности населения, а для обеспечения этого внедрять в промышленное производство, в том числе, и в цементной промышленности, “зелёные” технологии, снижающие вредное воздействие на окружающую среду, и больше не строить новые цементные заводы в республике [1]. В этих условиях для растущей потребности стройиндустрии республики экономически и экологически выгодным вариантом является производство цементов по низкоуглеродной технологии, базирующейся на применении активных минеральных добавок техногенного происхождения, обеспечивающих экономию клинкера, увеличение объема выпуска цемента, снижение себестоимости при сохранении высоких его строительно-технических свойств. С этой целью в нашей лаборатории проведены исследования по определению возможности комплексной утилизации техногенных отходов энергетики и металлургии: золошлаковых смесей сухого удаления (АЗШС) Ангренской ТЭС и микрокремнезема (МК) АО «Узметкомбинат», и установлена их пригодность к применению в качестве активной минеральной добавки (АМД) для цемента по их гидравлической активности на сжатие и соответствие значения критерия Стьюдента требованиям, предъявляемым ГОСТ 25094 на АМД. По пущданной активности оптимальными выбраны добавки, включающие 15-35% АЗШС и 10% МК, введение которых в количестве 25-45% обеспечивает повышение прочности рядового портландцемента марки 400 до марки 500 [1]. В процессе твердения и формирования новых видов “зелёных” композитов зарождение и генетическое развитие гидратных продуктов происходит интенсивно с образованием блочно - агрегатной структуры из сросшихся призматических, игольчатых, волокнистых, а иногда – параллельно расположенных, послойно плотно упакованных пластинчатых кристаллических агрегатов. Благодаря формированию такой структуры при твердении КПЦ, несмотря на уменьшение в их составе от 25% до 35% дорогостоящего клинкера, цементные композиты проявляют гидравлическую активность, соответствующую марке 500, производство которых вносит весомый вклад в улучшение экологии и создании благоприятных условий для безопасной жизнедеятельности населения.

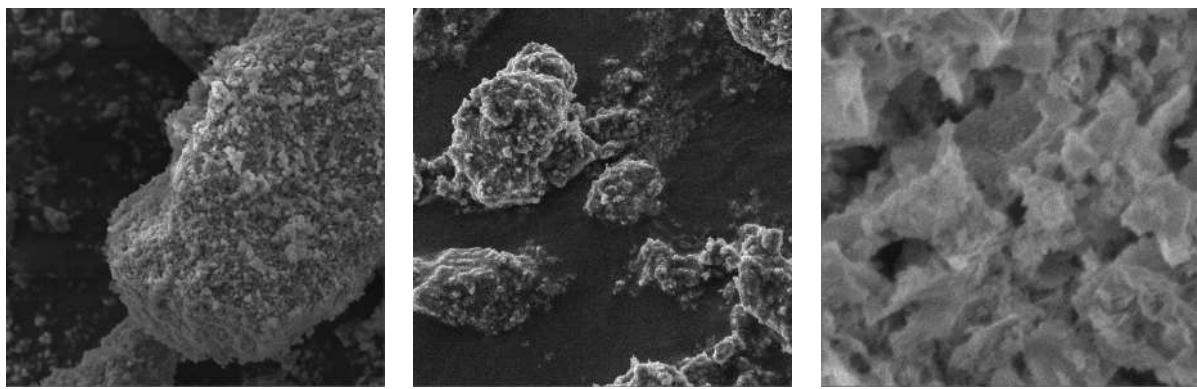
[1]. В Узбекистане перестанут строить цементные заводы, уже существующим поднимут штрафы за эконарушения. Podrobno.uz. <https://news.mail.ru/economics/59598318/>

Исследование текстурных свойств никель-хромовых катализаторов для процесса катализического гидрирования кето-группы

Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Меледин А.Ю.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново Россия
osadchayatyu@gmail.com

В современном мире исследованиям посвященным процессам катализического гидрирования уделяется большое внимание. Такой интерес к катализу вызван быстрым развитием химической промышленности, у которой с каждым годом возрастают требования к ряду важных свойств катализаторов, например, каталитическая активность, устойчивость и селективность. Все перечисленные показатели напрямую или косвенно связаны с текстурными свойствами катализатора. Целью данной работы было рассмотрение текстурных свойств никель-хромовых катализаторов для процесса катализического гидрирования ацетона. Данные катализитические системы были получены тремя различными методами: механохимическая активация, метод соосаждения и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Полученные образцы были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии на приборе VEGA 3 TESCAN и представлены на рисунке 1.



1

2

3

Рис.1. Микрофотографии поверхности образцов катализаторов, выполненные в видимом поле 15,6 мкм. 1- метод соосаждения; 2- метод механохимическая активация; 3- метод СВС

По полученными с микрофотографий можно сделать вывод о различности текстурных свойств. Используя метод соосаждения на поверхности образуются большие агломераты, похожие агломераты, но меньшего размера можем заметить на поверхности образца полученный методом механохимической активации, а поверхность катализатора полученный методом СВС имеет отличительную, более рыхлую структуру.

Работа выполнена в рамках государственного задания на научно-исследовательские работы № FZZW-2024-0004). Теоретическая часть работы выполнена в рамках гранта Российской научного фонда №24-23-00362.

Газовая хроматография как эффективный инструмент определения химического состава косметических пилингов

Осипов Н.С.,¹ Горнухина О.В.,¹ Круглова И.А.,¹ Ерзунов Д.А.,² Вашиурин А.С.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

nikolau04@mail.ru

Химические пилинги широко и повсеместно используются в косметологии для устранения различных несовершенств кожи включая нарушения пигментации, различные шрамы, высыпания и т.п. [1]. Основная процедура при их использовании направлена на получение контролируемого химического ожога эпидермиса и/или дермы. Это приводит к регенерации эпидермиса и поствоспалительному новообразованию коллагена с ремоделированием коллагеновых и эластических волокон и отложением гликозаминогликанов в дерме. Отличительной особенностью пилингов также является проявление обеззаражающих и антибактериальных свойств, что делает их незаменимым инструментом в руках косметологов [2].

Тем не менее, с уходом из России многих зарубежных брендов возникает серьезная потребность в создании отечественных аналогов пилингов известных брендов. Осложняется это закрытыми запатентованными методиками изготовления продуктов. Таким образом, анализ качественного и количественного состава пилингов различных типов с целью их дальнейшего воспроизведения является актуальной задачей на текущий момент.

Газовая хроматография – один из самых массовых аналитических методов, который применяется во всех без исключения сферах деятельности человека, в том числе и в косметологии, а именно, для анализа синтезируемых пилингов. Благодаря высокой чувствительности и селективности к определяемым веществам, газовая хроматография занимает особое место среди прочих инструментальных методов.

Так, при помощи подходов газовой хроматографии в настоящей работе были проанализированы с точки зрения количественного состава полученная в нашей научной группе серия аналогов биоревитализирующего пилинга *tp systems J+ Intense*. В работе были подобраны оптимальные условия разделения компонентов, а также предложены расшифровки составляющих, находящихся в анализируемой смеси. Анализ выполнялся на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» ТУ 9443- 001-12908609-2011.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] Jakson, A. Chemical Peels. – Facial Plastic Surgery, 2014, 30, 26-34.

[2] Salam A., Dadzie O.E., Galadari H. Chemical peeling in ethnic skin: an update. – British Journal of Dermatology, 2013, 169, 82-90.

Разработка установки для валидации определения пероксида водорода в воздухе

Сенин И.Д.^{1,2}, Викулина Е.И.^{1,2}, Истомина Л.И.²

¹ Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ-МИРЭА, Москва, Россия

² Институт дезинфектологии ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана»

Роспотребнадзора, Москва, Россия

isen9@yandex.ru

Пероксид водорода все чаще применяется в различных отраслях, особенно, в связи с пандемией COVID-19, в медицине и дезинфектологии [1]. Для обеспечения безопасности и предотвращения негативных последствий необходимы точные и чувствительные методы определения перекиси водорода в воздухе [2]. Поэтому для изучения пероксида водорода в воздухе была разработана следующая установка (рис. 1).

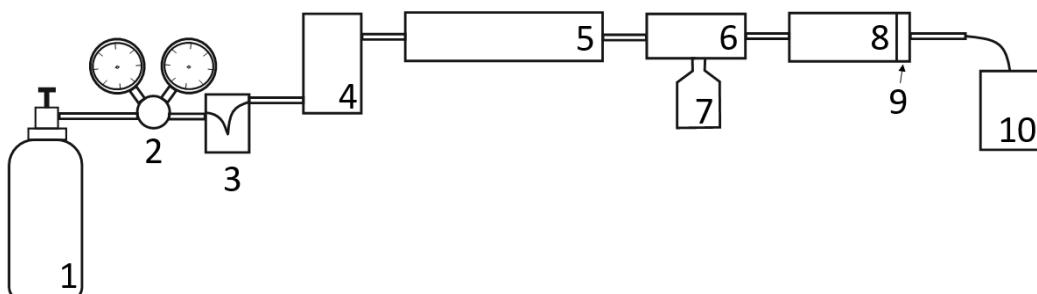


Рис. 1. Установка для валидации методов анализа пероксида водорода в воздухе.

(1 – баллон с газом-носителем (N_2), 2 – редуктор, 3 – осушитель, 4 – расходомер, 5 – нагреватель, 6 – камера генерации аэрозоля, 7 - емкость с пероксидом водорода, 8 - смеситель, 9 - датчик на пероксид водорода, 10 - поглотитель)

Газ-носитель, выходящий из баллона, после осушения и нагревания поступает в камеру генерации аэрозоля, которая содержит две форсунки перпендикулярно расположенные относительно друг друга. Из первой форсунки выходит газ-носитель, который согласно принципу Бернулли будет поднимать жидкость из емкости с пероксидом водорода и создавать аэрозоль, которая поступает в смеситель. После чего с помощью датчика фиксируется концентрация пероксида водорода.

Данная установка позволяет получать газовые смеси с известной концентрацией пероксида водорода, благодаря чему становится возможным проведение валидации различных методов анализа пероксида водорода в воздухе.

[1] McEvoy B. Terminal sterilization of medical devices using vaporized hydrogen peroxide: a review of current methods and emerging opportunities / McEvoy B., Rowan N.J. // Journal of Applied Microbiology – 2019. – Т. 127 – № 5 – l, 1403.

[2] Zaib A. Calibration of Hydrogen Peroxide Vapour Sensor / Zaib A., Begum S.S. // Advances in Chemical Engineering and Science – 2022. – Т. 12 – № 03 – l, 163.

Влияние концентрации кислоты в составе микроэмульсии на химическое полирование нержавеющей стали и меди

Стешенко А.А., Мишина Е.С., Мурашова Н.М.

PXTU им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
steshenko.arsenii@gmail.com

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые дисперсии масла, воды и поверхностно-активных веществ с каплями нанометрового размера. Такие системы с травящим агентом в каплях водной фазы можно использовать для снижения шероховатости поверхности (химического полирования) металлов. Использование обратной («вода в масле») микроэмульсии для химического полирования позволяет более точно контролировать процесс благодаря более медленному растворению металла, чем при реакции с водным раствором реагента [1]. Ранее была показана возможность применения обратных микроэмульсий додецилсульфата натрия (ДСН) для химического полирования нержавеющей стали [2].

Для химического полирования металлов была выбрана микроэмульсия в системе ДСН – бутанол-1 – керосин – водный раствор кислоты. В качестве травящего агента для нержавеющей стали марки 08Х18Н10 использовался водный раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1–0,3 моль/л, для меди – раствор азотной кислоты с концентрацией 0,5–3,9 моль/л. После полирования поверхность стали очищали от компонентов микроэмульсии последовательным промыванием в ацетоне, водном растворе соды 20 г/л и кипящей воде. Анализ шероховатости поверхности проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по среднему арифметическому отклонению профиля Ra и наибольшей высоте профиля Rz.

Было изучено влияние концентрации кислоты в водной фазе микроэмульсии на кинетику химического полирования металлов. В течение первых минут значения параметров Ra и Rz значительно не изменяются. Затем происходит растворение как мелких, так и крупных выступов поверхности, наблюдается постепенное снижение обоих параметров. После достижения определённого минимума на кинетической кривой поверхность начинает растрескиваться, что приводит к увеличению Ra и Rz. Лучших результатов полирования удалось достичь при концентрации 0,15 моль/л соляной кислоты и 0,5 моль/л азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии для стали и меди соответственно. Наибольшее снижение Ra (30,7%) и Rz (27,4%) для стали наблюдалось после 20 минут полирования, для меди – снижение Ra (36,7%) и Rz (18%) после 24 минут. Полученные данные позволяют выбрать состав микроэмульсии для проведения химического полирования.

- [1] Мурашова Н.М., Левчшин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020, 56, 309-316.
- [2] Тюлягин П.Е., Мишина Е.С., Полякова А.С., Мурашова Н.М., Мурадова А.Г. Разработка метода химического полирования нержавеющей стали марки 08Х18Н10 с помощью наноструктурированной среды // Журнал неорганической химии, 2023, 68, 682-693.

Разработка новых видов композиционных портландцементов на базе добавок Кизилкумского региона Узбекистана

Турсунова Г.Р., Ахмедова Д.У.

Научная лаборатория и испытательный центр «Стром ИОНХ АН РУз
strom13.00@mail.ru

Узбекистан входит в список стран с высоким уровнем индустриализации и роста экономики, а строительная отрасль является одной из самых быстрорастущих индустрий и одним из главных драйверов развития экономики. Согласно данным Госкомстата, двигателем рынка производства стройматериалов является цементная промышленность, главной целью которой является сокращение до минимума импорт и дефицит основных стройматериалов, чтобы обеспечивать внутренний и внешний рынки Республики качественной строительной продукцией на основе местных сырьевых ресурсов. Этот вопрос актуален также для АО «Qizilqumsegment», который является одним из ведущих производителей цемента в Республике.

В результате проведенных исследований сырьевых материалов Кизилкумского региона, таких как известняки, кварц-полевошпатовые пески (КПШП), термотуфиты (ТАМД), апобазалт - ортосланцы, сформированы составы поликомпонентных минеральных добавок при различных их сочетаниях и соотношениях, которые могут заменить до 20% клинкера без ухудшения физико-механических свойствах портландцемента. Процесс их твердения сопровождается образованием многофазных гидратных продуктов: геленита- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, четырех кальциевого гидрокарбоалюмината - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, портландита - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, моносульфата - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и этtringита - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, количество которых увеличивается по мере углубления процесса гидратации.

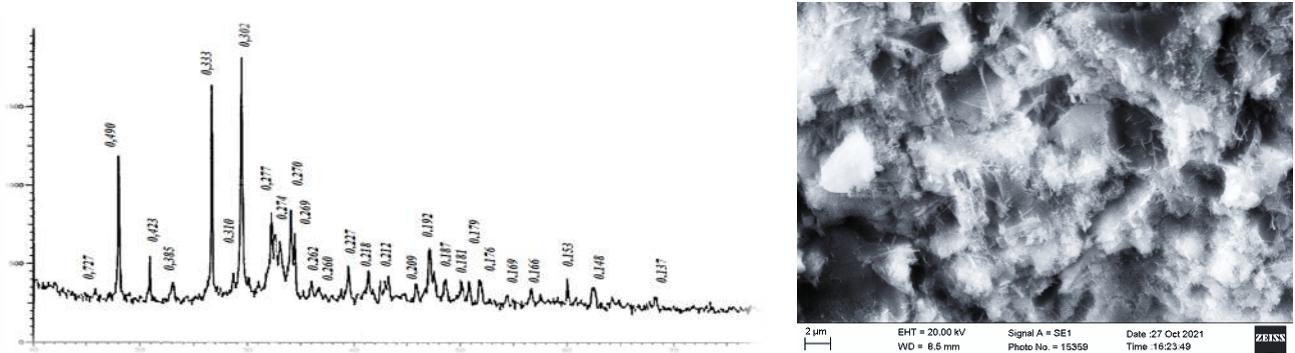


Рис. 1. Дифрактограмма и структура ПЦ с добавкой КД “известняк-ТАМД-КПШП”, твердевшего 1 сут в нормальных условиях

Разработанная технология получения новых видов цементов ПЦ400-КД20, соответствующих требованиям, предъявляемым ГОСТ 31108-2020 к портландцементам класса ЦEM I 32,5Н и O'z DSt 2830:2014 - марке ПЦ400-КД20, в настоящее время внедрена на АО «Qizilqumsegment».

Дериватизационные агенты для хроматографического определения альдегидов

Черныш И.А.¹, Салимова А.Д.²

¹ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Проспект Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

² Институт дезинфектологии ФБУН “ФНЦГ имени Ф.Ф. Эрисмана”; Роспотребнадзора, Научный проезд, д. 18, Москва, 117246 Россия
Accidentalgenius1311@gmail.com, Salimova.AD@fncg.ru

В настоящее время альдегиды применяются для химической дезинфекции и стерилизации, поскольку имеют широкий спектр антимикробной активности, а также оказывают щадящее воздействие на материалы и медицинские изделия. Чаще всего используют формальдегид, глиоксаль, глутаровый и ортофталевый альдегиды.

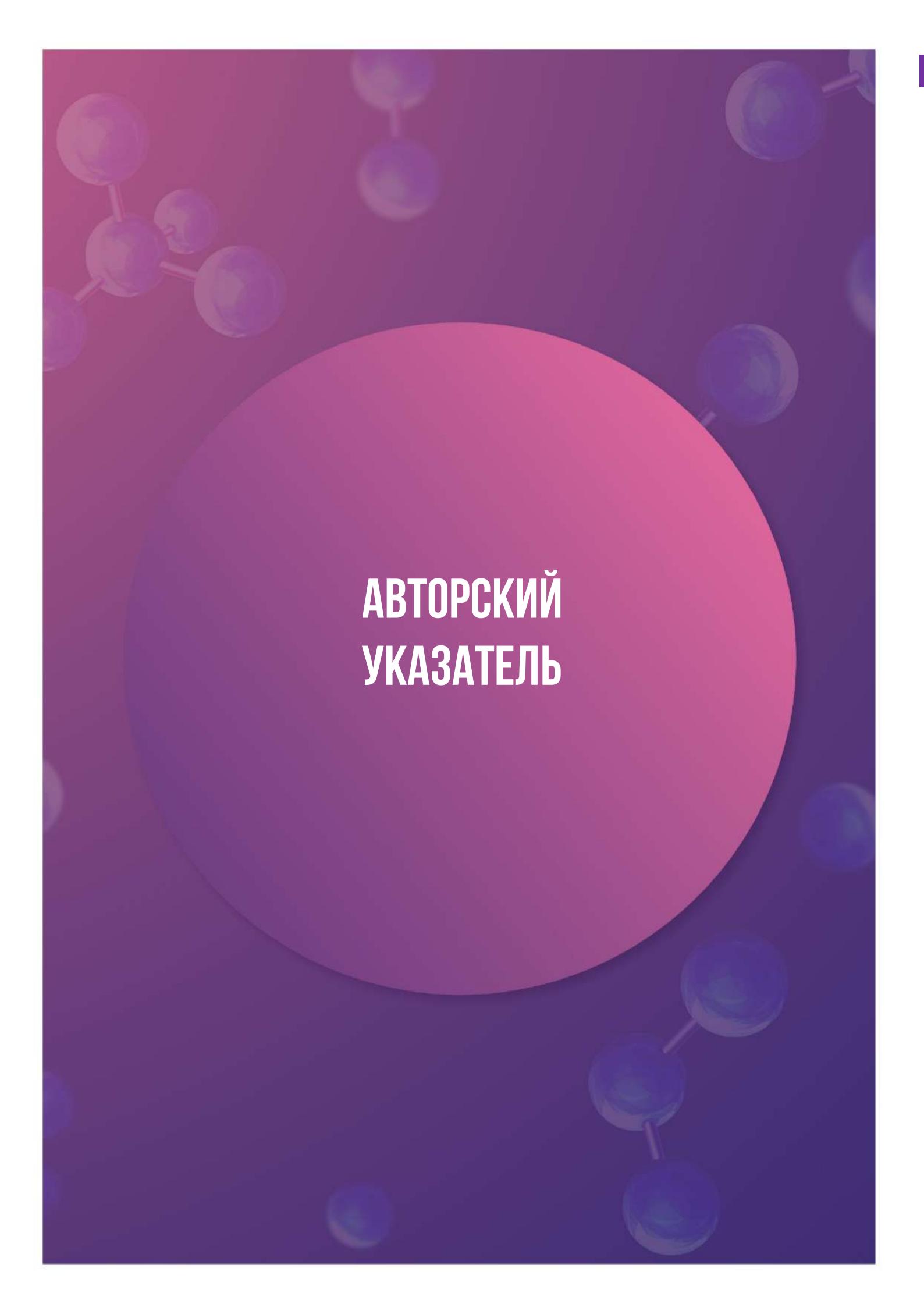
Ранее уже изучалась возможность определения низших альдегидов с помощью различных дериватизационных агентов. Определение проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием при 340–380 нм. [1,2].

В данной работе изучена возможность использования 2,4-динитрофенилгидразина для определения формальдегида, глиоксала, глутарового и ортофталевого альдегидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором. Карбонильная группа альдегидов реагирует с аминогруппой 2,4-динитрофенилгидразина в кислых условиях с образованием соответствующих гидразонов. Для перевода 2,4-динитрофенилгидразина в раствор используют кислотный катализатор и нагревание для получения его соли. Подобраны условия оптимизации реакции.

Наилучшее определение дериватизационных соединений было достигнуто при использовании аналитической колонки с привитой фазой C18 (колонка Acclaim C 18 2,1 × 150 мм с размером частиц 3 мкм) в градиентном режиме элюирования, в системе ацетонитрил-ацетатный буфер со скоростью потока, равной 0,2 мл/мин. Детектирование проводили при длине волны $\lambda = 290\text{--}380$ нм.

[1] Jianzhong Lia, Purnendu K. Dasguptaa,, Winston Lukeb. Measurement of gaseous and aqueous trace formaldehyde. Revisiting the pentanedione reaction and field applications – Analytica Chimica Acta, 2005, vol.531, p.51.

[2] Vogel, M., Buldt, A., Karst, U. Simultaneous determination of aliphatic acids and aldehydes in aqueous media by reaction gas chromatography. — J Anal Chem, 2000, vol. 366, p.781.



The background features a large, semi-transparent red circle centered in the middle. Surrounding this circle are several small, semi-transparent molecular models composed of spheres and connecting rods, in shades of blue, purple, and white.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Mustafayeva F.A. 334
Агапов И.В. 98
Алешин Д.Ю. 148
Анисимова Д.С. 335
Анисимова Т.В. 262
Антипов М.С. 263
Антонец А.А. 149
Антонова Э.В. 150
Арбанас С. 78
Аристова В.М. 99
Бабешкин К.А. 151
Бадулина А.О. 6
Бакаева А.В. 7
Беззубов С.И. 142
Бережная Т.С. 152
Береснев К.А. 100
Бетенев Г.И. 79
Брызгалов И.И. 153
Бузоверов М.Е. 264
Бутенков Д.А. 8
Бушуев В.А. 265
Быков А.В. 154
Бычкова А.Н. 155
Вавринчук К.С. 101
Вагапова М.Н. 102
Вагнер Д.В. 143
Ваймугин Л.А. 9
Вакуленко М.В. 266
Василенкова А.М. 80
Васильев П.Н. 156
Васильева А.А. 157
Васильева Д.Н. 10
Верзун С.А. 234
Винокурова В.В. 81
Витковский В.В. 103
Владимирова А.Е. 235
Воинова В.В. 158
Волчек В.В. 104
Воробьёва А.А. 159
Воронов А.С. 105
Воронова А.А. 11
Ворошилкина К.М. 267
Гавриков А.В. 160
Гаврилов Г.А. 268
Гагарин П.Г. 12
Галиаскарова М.Р. 336
Ганеев Г.Р. 161
Гафуров З.Н. 269
Гербер Е.А. 162
Голикова М.В. 270
Голубович В.С. 106
Голубчиков Д.О. 13
Горбань Ю.М. 14
Горбунова Е.М. 107
Горобцов Ф.Ю. 15
Граур Я.И. 271
Гречишников Н.В. 163
Гришин И.С. 313
Гуменюк В.М. 82
Гуськов А.В. 16
Гущина В.А. 164
Даянова И.Р. 165
Дементьева П.Д. 236
Демушкин Д.Ю. 166
Дербенев В.А. 337
Дергачева П.Е. 108
Джага А.О. 167
Диалло А. 272
Дикая А.С. 17
Дмитриев Д.С. 18
Дмитриева С.А. 83
Добровольский А.А. 19
Драньков А.Н. 109
Дудорова Д.А. 20
Евдокимова А.В. 168
Евищик Е.Ю. 21
Егоров П.А. 169
Емельянов С.С. 338
Еремченко А.Е. 314
Ерзунов Д.А. 237
Ефремов Р.А. 170
Ефромеев Л.М. 171
Жежера М. 238
Жиренкина Н.В. 339
Жирнова К.Р. 273
Журавлева В.С. 340
Завалюев В.Ю. 239
Завалюева А.С. 110
Зайцев Д.Д. 22
Захаров Д.И. 172
Захаров Н.С. 240
Захарова А.С. 23
Зверева О.В. 173
Землянский П.В. 315
Землянухин А.А. 84
Зобкова Ю.О. 111
Зубарев А.Э. 112
Зыкова А.И. 113
Ибрагимова В.Р. 274
Иванов А.С. 114
Иванов Н.П. 24
Иванцов А.И. 275
Игнатова Ю.А. 115
Игонин А.С. 174
Исаев Р.Ш. 116
Кагилев А.А. 175
Казарян К.Ю. 241
Каймонов М.Р. 25
Калле П. 176
Камалова А.В. 85
Кантюков А.О. 276
Караваев И.А. 177
Карасева А.А. 242
Карчевский А.А. 178
Кашеков Д.Ю. 316
Кашник И.В. 179
Кендин М.П. 180

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Киселева М.А. 181
Киселевич А.Г. 182
Кисель А.В. 305
Кислов Д.А. 117
Клименко М.М. 26
Климова И.А. 183
Клюкин И.Н. 184
Кобрин М.Р. 27
Ковалева Е.И. 317
Коваленко Е.А. 277
Кожевникова А.В. 318
Козлова А.А. 243, 330
Козлова Л.О. 28
Козлова Т.О. 118
Кокорев М.А. 185
Колбунова А.В. 186
Комова П.В. 244
Конюхова А.С. 187
Косарева Е.О. 29
Котякова К.Ю. 30
Коченкова Ю.А. 86
Кошенскова К.А. 144
Краснов Л.В. 278
Крупанова Д.А. 31
Крутая М.Д. 32
Крысантьева А.И. 188
Ксенофонтова Т.Д. 33
Кубрин Г.Е. 87
Кудашёв М.А. 34
Кузовлев А.С. 279
Кузьменко Е.Д. 35, 36
Куликов Д.А. 280
Курлыкин А.А. 37
Кусов В.Е. 281
Кутумов С.П. 189
Кучаров А.А. 306
Кхан Н.А. 190
Лазарев П.А. 38
Лимарев И.П. 191
Лобинский А.А. 119
Лобович Д.В. 319
Львов А.П. 282
Майоров Н.С. 192
Макаревич Ю.Е. 39
Максимова А.Д. 283
Мальцев С.А. 120
Манин А.Д. 341
Манцирева В.А. 245
Мармаза П.А. 40
Матюхина А.К. 193
Махсудова Н.Д. 342
Мельникова Е.А. 246
Мельничук Н.А. 284
Мешина К.И. 41
Мещерякова Е.А. 195
Милевский Н.А. 320
Минакова П.В. 343
Минюхина А.М. 88
Мисютин В.А. 121
Михайленко М.В. 196
Михайлов И.К. 285
Мишуринский С.А. 197
Можаров Я.М. 89
Мозгова В.А. 198
Мокрушин А.С. 42
Москалев К.Д. 199
Мостовая А.С. 286
Мукимов А.С. 344
Муравский Д.И. 43
Мурашко А.М. 44
Мухитдинов Д.Д. 345
Навасардян М.А. 145
Нагорнов И.А. 45
Небогина С.И. 287
Небыков Д.Н. 321
Некрылов И.Н. 90
Немыгина Е.М. 46
Неумолотов Н.К. 200
Нечушкин Ю.Б. 201
Никитина И.А. 288
Николаева А.Д. 289
Новиков Д.В. 202
Новиков С.С. 290
Новикова В.А. 203
Новоселова К.Н. 122
Ныхрикова Е.В. 247
Огаркова Н.К. 291
Омельянюк В.С. 292
Осадчая Т.Ю. 346
Осипов Н.Г. 204
Осипов Н.С. 347
Отпущенников Л.А. 47
Панина М.В. 205
Панова Е.В. 206
Паршукова К.Н. 48
Петрова Ю.Р. 293
Плотникова А.О. 207
Полевой Л.А. 123
Попов А.В. 294
Попов А.М. 49
Попова Е.Ф. 208
Попович С.З. 248
Портнова Д.А. 249
Постнов А.С. 124
Потылицына С.М. 209
Преображенский И.И. 50
Пузиков И.С. 51
Пыркова А.Б. 125
Разворотнева Л.С. 52
Рассказов И.Е. 126
Рассказова Е.Е. 210
Расторгуев В.Л. 53
Рахимова З.И. 54
Рехман З.А. 55
Ромазева К.А. 56
Романенко Н.Р. 211
Романова Е.С. 295
Рындық М. П. 212
Рябчикова М.Н. 251
Сабитова И.А. 213

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- | | | |
|------------------------|-------------------------|------------------------|
| Савичева М.Д. 296 | Столин П.А. 62 | Чернявский Д.Р. 225 |
| Саломатин А.М. 331 | Стоянова А.Д. 129 | Чеснокова А.В. 135 |
| Самойленко Е.А. 214 | Стретон Н.С. 332 | Чеченева А.В. 136 |
| Самсонов Д.А. 322 | Суанов М.Т. 63 | Чистяков А.С. 226 |
| Самулионис А.С. 215 | Сукорева С.М. 254 | Чувилева В.М. 94 |
| Сапронова В.М. 92 | Сулимова О.В. 221 | Чуракова К.К. 137 |
| Сарвин И.А. 216 | Сухорукова В.А. 326 | Шарифуллин Т.З. 227 |
| Сахапов И.Ф. 297 | Сычёв А. 255 | Шаульская М.Д. 228 |
| Седельников Д.В. 217 | Сюккалова Е.А. 130, 131 | Шахгильдян Г.Ю. 71 |
| Селиванова А.А. 127 | Тарасов В.О. 132 | Шахов В.А. 259 |
| Селиванова М.М. 298 | Татарин С.В. 222 | Шевченко А.С. 95 |
| Селивёрстов Е.С. 128 | Текшина Е.В. 64 | Шевченко С.С. 138, 139 |
| Семешкина Д.Д. 252 | Терехова А.Б. 91 | Шевякина А.А. 260 |
| Сенин И.Д. 348 | Тонкова С.С. 256 | Шейченко Е.Д. 96 |
| Серебров Е.И. 323 | Труфанова Э.А. 65 | Шелепин И.В. 72 |
| Сероштан А.И. 57 | Турсунова Г.Р. 350 | Шибаков И.А. 73 |
| Сивакова А.О. 218 | Уткин Д.А. 66 | Шичалин О.О. 74 |
| Сидоренко А.О. 299 | Ушаков Д.А. 223 | Шишлова А.А. 302 |
| Симоненко Т.Л. 58 | Фадеева В.А. 133 | Шлома О.А. 327 |
| Скабицкий И.В. 146 | Феоктистова А.В. 257 | Шмелев М.А. 229 |
| Скрипкин Е.В. 59 | Филимошкина В.А. 300 | Штефанец В.П. 230 |
| Сластухина А.М. 93 | Филиппова А.Д. 67 | Шуляк А.Т. 231 |
| Смыслова В.Г. 60 | Фисенко Н.А. 224 | Шутков И.А. 232 |
| Солодовникова П.А. 324 | Хлопкина Е.В. 258 | Щемелев И.С. 75 |
| Соломатов И.А. 219 | Холодков Д.Н. 68 | Юсупов С.К. 309 |
| Сон А.Г. 61 | Цветкова А.Н. 134 | Яковleva C.A. 328 |
| Сороколетова Н.А. 325 | Черкащенко И.Р. 69 | Якубжанова З.Б. 76 |
| Сосунов Е.А. 220 | Черноухов И.В. 70 | Якушев.Ю.А. 303 |
| Степанова М.П. 253 | Черныш И.А. 351 | Яшкова Д.Н. 140 |
| Стешенко А.А. 349 | Чернышев И.В. 301 | |

Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства. Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Боксы незаменимы при получении высокочистых материалов в микроэлектронике, тонких пленок и катализаторов, литий-ионных батарей и конденсаторов, а также при проведении лабораторных и методических исследований с гигроскопичными или токсичными веществами.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

Одна сторона (две стороны) 2 перчатки

Одна сторона (две стороны) 3 перчатки

Одна сторона (две стороны) 4 перчатки

Одинарная система газоочистки

Двойная система газоочистки

~ 1200*760*900

~ 1500*760*900

~ 1900*760*900

~ 600*800*850

~ 600*900*850



Рабочие характеристики:

Блок питания

- 220 В (AC), 50 Гц

Предельная мощность

- 3000 Вт

Рабочий газ

- N₂, Ar, He, инертные газы

Управляющий газ

- скатый воздух или инертный газ

Регенерационный газ

- смесь рабочего газа с водородом

Содержание воды и кислорода

- не более 1 ppb

при стандартных условиях (200C, 1 атм)

Вакуумирование шлюза

- до 100 Па

Датчик содержания воды MITCHELL

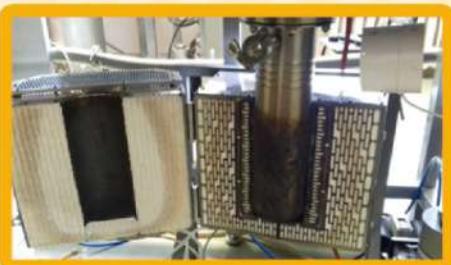
Датчик содержания кислорода GNL-B5



Реализованные проекты



Изготавливаем и интегрируем дополнительное оборудование



Печь распашная с ретортой



Пылесос



Выкатные и подвижные полки

КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ



ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ
И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ И ЛАБОРАТОРИЙ



reatorg

ПРОЕКТИРОВАНИЕ
ОСНАЩЕНИЕ•СЫРЬЕ

+7 (495) 966 3140
8 (800) 775 3211

reatorg@reatorg.ru
www.reatorg.ru

- Проектирование производственных линий и лабораторий
- Поставка, монтаж и введение в эксплуатацию технологического оборудования
- Оснащение лабораторий (оборудование, мебель, посуда, расходные материалы)
- Поставка реагентов, интермедиатов, стандартов, субстанций, сырья для производств
- Поддержание складского запаса наиболее востребованных товарных позиций, индивидуальные складские программы

